

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

JOSÉ BENAÏM

Ingénieur-Chimiste I. C. N.

Diplômé de Microbiologie

de la Faculté de Pharmacie de Nancy

1^{re} THÈSE. — Substitution en une position nouvelle dans la Molécule
du Sulfure de Diphénylène.

2^e THÈSE. — Méthodes modernes de Préparation industrielle du
Chlore.

Soutenues en Juillet 1938, devant la Commission d'examen

Président M. F. BOURION.

Examineurs { M. Ch. COURTOT.
 { M. P. LAFFITTE.

NANCY

IMPRIMERIE LORRAINE — RIGOT & C^{ie}

51-57, RUE SAINT-GEORGES

—
1938

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

JOSÉ BENAÏM

Ingénieur-Chimiste I. C. N.

*Diplômé de Microbiologie
de la Faculté de Pharmacie de Nancy*

1^{re} THÈSE. — Substitution en une position nouvelle dans la Molécule
du Sulfure de Diphénylène.

2^e THÈSE. — Méthodes modernes de Préparation industrielle du
Chlore.

Soutenues en Juillet 1938, devant la Commission d'examen

Président M. F. BOURION.

Examineurs { M. Ch. COURTOT.
 { M. P. LAFFITTE.

NANCY

IMPRIMERIE LORRAINE — RIGOT & C^{ie}

51-57, RUE SAINT-GEORGES

—
1938

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. CORNUBERT.

Assesseur : M. HUSSON.

Doyen honoraire : M. LEAU.

Professeurs honoraires : MM. CARTAN, BLAISE, GUYOT,
DARMOIS E., GUTTON, CROZE, VAVON, DARMOIS G.,
RAYBAUD, BOURION, CUÉNOT, GAIN, LEAU.

Maitres de Conférences honoraires : MM. FÉRÉE,
DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL, RAUX.

Secrétaire honoraire : M. BERTRAND.

MM.

Professeurs :

MAUDUIT.....	Electrotechnique.
HUSSON.....	Mécanique rationnelle.
FALLOT.....	Géologie.
TRAVERS.....	Chimie industrielle.
CORNUBERT.....	Chimie organique.
COURTOT.....	Chimie tinctoriale.
LONGCHAMBON.....	Minéralogie.
BOUIN.....	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN.....	Physique.
LAFFITTE.....	Chimie minérale.
CHEVALLIER.....	Physique.
URION.....	Chimie.
DELSARTE.....	Analyse supérieure.
DUBREIL.....	Calcul différentiel.
REMY.....	Zoologie.
CERIGHELLI.....	Botanique.
DONZELOT.....	Chimie physique.
LERAY.....	Mathématiques appliquées.
JOLY.....	Géologie de Lorraine.
LAPORTE.....	Physique.
POIROT.....	Physique.

Maitres de Conférences :

MM. DIEUDONNÉ.....	Mathématiques.
CHALAUD.....	Botanique.

Secrétaire : M. LAPOINTE.



A MES PARENTS

*Témoignage de ma profonde affection et
de ma gratitude.*

A MON MAITRE

MONSIEUR CH. COURTOT

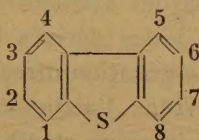
Professeur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Nancy

Hommage respectueux.

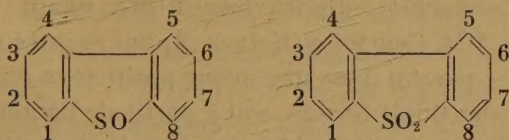
INTRODUCTION

La molécule du sulfure de diphenylène et de ses dérivés mono et bisubstitués a fait l'objet d'une étude approfondie, principalement ces dernières années.

L'historique de la découverte du sulfure de diphenylène et la démonstration de sa constitution ont été exposés par M. Kelner (1). Bornons-nous à indiquer la structure généralement admise et le système de numérotation.



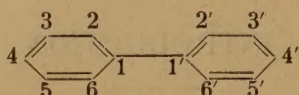
Des formules analogues, avec le même mode de numérotation, seront utilisées pour représenter les produits d'oxydation : diphenylènesulfinone et diphenylènesulfone.



Au cours de ce travail, nous avons souvent à exposer des passages de la série du diphenylènesulfure à la série biphenylique; comme chaque noyau du biphenyle possède

(1) Thèse de doctorat de l'Université de Nancy 1934.

deux places ortho, deux places méta, il est nécessaire, dès maintenant, d'adopter un mode de représentation précis, en numérotant comme il suit les atomes de C :



Rappelons brièvement les connaissances déjà acquises sur ce sujet par les travaux de M. le professeur Courtot et de ses élèves.

1° Il existe dans la molécule du sulfure de diphenylène des positions privilégiées de substitutions : MM. Courtot, Nicolas et Tchang-Han-Liang (1) ont montré que l'application de la réaction de Sandmeyer aux dérivés aminés obtenus par réduction des mononitro et dinitro-diphenylènesulfure, conduit à des dérivés bromés identiques à ceux préparés par halogénéation directe. De même, en présence de chlorure cuivreux, l'action de l'ammoniaque sous pression sur les dérivés mono et dihalogénés donne naissance à des amines identiques à celles provenant de la réduction des dérivés nitrés. Ces résultats furent acquis à partir du monobromo-diphenylènesulfure par MM. Courtot, Nicolas et Tchang-Han-Liang (*loco citato*) et en partant du monochloro-diphenylènesulfure quant à nous. En outre, MM. Courtot et Kelner (2) ont montré que NO_2 et SO_3H se placent dans une même position en établissant l'identité des thiols formés, soit à partir de l'amino diphenylènesulfure, soit en réduisant l'acide diphenylènesulfure monosulfonique : Br, Cl, NO_2 , SO_3H , occupent bien, d'après ces résultats, la même position dans la molécule du sulfure de diphenylène.

(1) C. R. (1928), t. 186, p. 1624.

(2) C. R. (1934), t. 198, p. 2003.

2° Les substituants se placent symétriquement par rapport à la liaison diphenylique. La démonstration en a été effectuée sur les dérivés nitrobromé et nitrosulfoné par MM. Courtot et Kelner (1).

3° Les substituants se trouvent en méta de la liaison diphenylique. Les expériences de MM. Courtot et Chaix (2) (3) montrent en effet que l'on doit envisager les positions suivantes :

1 ou 3 pour les dérivés monosubstitués;

1-8 ou 3-6 (numérotation du sulfure de diphenylène) pour les dérivés disubstitués.

4° Les substituants se trouvent en para par rapport à l'atome de soufre. Ce paragraphe a fait l'objet d'une série de recherches entre les mains de MM. Courtot, Chaix et de Rochebouët (4). D'une part, ces chimistes, par cyclisation du bromo-5 biphenyle chlorosulfonyl-2 ont obtenu la bromo-3 diphenylènesulfone, identique à celle préparée par MM. Courtot et Tchang-Han-Liang (*loco citato*). D'autre part, ils ont cyclisé le chloro-5 biphenyle chlorosulfonyl-2, mettant en évidence la chloro-3 diphenylènesulfone identique à celle que nous avons obtenue, en oxydant le monochlorodiphenylènesulfure d'halogénéation directe. La position 1 est donc à rejeter, et c'est en 3 que se fait la monosubstitution. Comme la symétrie des substitutions a été établie, ce sont les positions 3-6 qui interviennent dans les cas de disubstitution. On connaît déjà un grand nombre de dérivés mono et bisubstitués dans cette série; nous avons contribué à en faire connaître d'autres. Par

(1) C. R. (1934), t. 198, p. 2003.

(2) C. R. (1931), t. 192, p. 1667.

(3) Ch. COURTOT, C. R. (1934), t. 198, p. 2262.

(4) Bull. Soc. Chim., t. 2, p. 273 (5^e série) 1935.

contre, les dérivés trisubstitués (1) ne sont pratiquement pas encore étudiés. Il était intéressant d'introduire un troisième substituant, les positions privilégiées étant occupées, et de déterminer la place de trisubstitution; c'est le problème que nous nous sommes posé en envisageant deux groupes chlorés, puis un groupe sulfonique.

Notre étude sera divisée en 5 chapitres :

CHAPITRE I. — Mono et dichloruration directe du sulfure de diphenylène : Monochloro et dichloro diphenylènesulfure. Conditions optima de préparation. Sulfones correspondantes. Règles de substitution.

CHAPITRE II. — Sulfonation des monochloro et dichlorodiphenylènesulfure : acide chloro-3 diphenylènesulfure monosulfonique-6. Introduction d'un troisième substituant dans la molécule du dichloro-3-6 diphenylènesulfure : acide dichloro-3-6 diphenylènesulfure monosulfonique-X. Caractérisation de ces acides et des sulfones correspondantes. Méthode chimique de séparation des dérivés mono et dichloré du sulfure de diphenylène.

CHAPITRE III. — Obtention des dérivés amino, aminosulfoné et diaminosulfoné du sulfure de diphenylène. Généralisation des règles de substitution. Influence activante exercée par le substituant SO^3H sur les atomes de chlore.

CHAPITRE IV. — Essai de détermination de la position du groupe sulfonique dans la molécule de l'acide dichloro-3-6 diphenylènesulfure monosulfonique-X obtenu au chapitre II : tétrazotation de l'acide diamino-3-6 diphenylènesulfure monosulfonique-X; double décomposition entre ce tétrazonium et l'alcool éthylique; formation de l'acide diphenylènesulfure sulfonique-X inconnu jusqu'ici. Etude de l'action de la soude caustique humide à température élevée sur l'acide diphenylènesulfone monosulfonique-X et passage à la série du biphenyle; obtention d'un acide hydroxybiphenyle monosulfonique non encore décrit dans la littérature chimique. Hydrolyse de ce dérivé biphenylique : formation d'hydroxybiphenyle dont tous les isomères sont connus.

Etude de l'action de la soude caustique humide sur l'acide dichloro-3-6 diphenylène sulfone monosulfonique-X. Compa-

(1) POMONIS, Thèse de doctorat d'Université, Nancy 1926.

raison avec les résultats acquis par MM. Courtot et Kelner sur la dichloro-3-6 diphénylènesulfone.

CHAPITRE V. — Enfin, étude des colorants azoïques des dérivés aminosulfoné et diaminosulfoné du sulfure de diphénylène. Essais de solidité.

Ce travail a été entièrement exécuté au Laboratoire de Matières Colorantes de la Faculté des Sciences de Nancy.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici toute ma gratitude et ma reconnaissance envers mon Maître, M. le professeur Ch. Courtot, pour les conseils toujours bienveillants et la sollicitude toute paternelle qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer. Je le remercie aussi pour la formation scientifique qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Je prie aussi MM. les professeurs Bourion et Laffitte d'accepter mes remerciements pour avoir bien voulu accepter d'être président et membre de notre jury.

Je tiens également à exprimer à M. Travers, directeur de l'Ecole Supérieure des Industries Chimiques, tous mes remerciements pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son établissement et pour sa bienveillance.

Merci enfin à mes camarades de laboratoire, Chaix, Zwillling, Motamédi, Bastani, Kelner, Tung, de Rochebouët, Lardenois et Moreaux pour les nombreux services rendus.

CHAPITRE PREMIER

Chloruration directe du sulfure de diphénylène

1° Chloro-3 diphénylènesulfure

Les méthodes utilisées jusqu'à ce jour pour préparer le chloro-3 diphénylènesulfure nécessitaient une série de réactions parfois délicates. De plus, elles étaient sujettes à des résultats souvent variables; c'étaient des méthodes indirectes. MM. Courtot et Nicolas (*loc. cit.*) ont préparé le chloro-3 diphénylènesulfure par le processus suivant : nitration du sulfure de diphénylène, réduction du groupe NO_2 ainsi substitué en NH_2 , diazotation de l'amine résultante et décomposition du diazoïque formé, par l'acide chlorhydrique et le chlorure cuivreux. Le chloro-3 diphénylènesulfure obtenu est d'un gris sale, fondant à 113° (corrigé); il est très difficile à purifier convenablement, même après maintes cristallisations. C'est qu'il se forme, en même temps des dérivés azoïques comme produits secondaires, assez laborieux à éliminer. De plus, lors de la nitration du sulfure de diphénylène, opération déjà peu commode à réaliser (1) il se fait de la diphénylènesulfone due à l'oxydabilité du sulfure de diphénylène par l'acide nitrique.

(1) TCHANG-HAN-LIANG, Thèse de doctorat d'Université, Nancy 1928.

D'autre part, MM. Courtot et Nicolas (*loc. cit.*) sont parvenus au même chloro-3 diphénylènesulfure en traitant le nitro-3 diphénylènesulfure par le chlorure de thionyle. Les auteurs ont obtenu un dérivé chloré qui, sublimé, fond à 113°-114° (corrigé). Dans les deux séries de réactions que nous venons d'examiner, les rendements en chloro-3 diphénylènesulfure variaient de 40 à 50 %.

Nous avons pensé qu'il serait plus pratique et plus avantageux de chlorer directement le sulfure de diphénylène, étant donné la grande réactivité des hydrogènes en position 3 et 6 dans la molécule. Ces résultats furent atteints, en nous inspirant des conditions de bromuration directe réalisée par MM. Courtot et Tchang-Han-Liang (*loc. cit.*).

Cependant, alors que maintes chlorurations sont réalisées en faisant barboter l'halogène dans une solution déterminée du composé à transformer, nous avons préféré utiliser la propriété que possède le chlore de se dissoudre dans le chloroforme : il n'est pas toujours pratique, en effet, de faire réagir, par barbotage, un poids déterminé de chlore, et une variation de quantité d'halogène dans un sens ou dans un autre peut influencer sensiblement sur les rendements. D'autre part, on évite ainsi des réactions brutales, suivies de formations de résines. Au cours de nos expériences nous n'avons pas manqué de constater ces phénomènes : les rendements ont été bien inférieurs, lors du barbotage direct, à ceux obtenus en faisant réagir la solution de chlore.

Le chloroforme que nous utilisons est anhydre. Nous évitons ainsi la formation désagréable de phosgène due à l'action du chlore sur ce solvant en présence d'eau et de lumière.

La solution chloroformique de chlore est obtenue en faisant barboter l'halogène sec dans du chloroforme anhydre refroidi extérieurement par un mélange réfrigérant.

glace et sel. Nous tarons le ballon contenant le solvant, avant et après barbotage, jusqu'à augmentation de poids voulu.

OPÉRATION DE MONOCHLORURATION. — Dans un ballon, bien sec, de 1.500 cc., à deux tubulures latérales, nous introduisons 63 gr. (soit un tiers de molécule) de sulfure de diphénylène, sec et pur, dissous dans 600 cc. de chloroforme anhydre. Cette solution est agitée mécaniquement avec énergie et refroidie extérieurement à -2° par un mélange réfrigérant convenable. Par une burette entourée d'un manchon contenant un mélange de glace et de sel, nous introduisons goutte à goutte, en 7 heures, une solution de 24 gr. de chlore dans 220 cc. de chloroforme anhydre. Un thermomètre, placé dans le milieu réactionnel, est maintenu entre -2° et 0° , car la réaction est exothermique : si la température venait à s'élever, il en résulterait la formation d'une résine brune incristallisable, très préjudiciable pour les rendements.

Au cours de l'opération, nous constatons un dégagement abondant d'acide chlorhydrique. De plus, la solution, qui était primitivement jaune champagne, devient rougeâtre. Lorsque toute la solution de réactif est ajoutée, nous laissons le tout reposer une nuit.

TRAITEMENT. — Nous éliminons le chloroforme par distillation, en même temps que l'acide chlorhydrique resté dissous. Le résidu encore chaud est versé dans un cristalliseur. Au refroidissement, il se prend en masse. Nous le broyons et le mettons sous vide dans un exsiccateur à potasse caustique. Le corps ainsi recueilli fond à 70° : c'est un mélange de sulfure de diphénylène, de dichlorodiphénylènesulfure, et surtout de monochlorodiphénylènesulfure.

Nous dissolvons le mélange dans 500 cc. d'acide acétique pur cristallisable à chaud et nous refroidissons brus-

quement sous l'eau courante; nous essorons et séchons le précipité formé. Celui-ci est un corps blanc fondant à 112° - 114° ; il est constitué par du chloro-3 diphénylènesulfure mélangé à du dichloro-3-6 diphénylènesulfure. Quant au filtrat acétique, il contient encore du chloro-3 diphénylènesulfure et intégralement le sulfure de diphénylène non transformé; celui-ci étant, à froid, très soluble dans ce solvant. Nous concentrons progressivement la solution acétique et nous récupérons successivement le dérivé monochloré et le sulfure de diphénylène qui se déposent.

Le chloro-3 diphénylènesulfure de première cristallisation ne présentant pas un point de fusion bien net, doit être purifié; il peut renfermer jusqu'à 15 à 20 % de dichloro-3-6 diphénylènesulfure, si la monochloruration se fait sans précautions spéciales, entre autres l'emploi d'une solution chloroformique de sulfure de diphénylène trop concentrée, ou un barbotage direct de l'halogène en excès. Dans ces cas, nous éliminons une grande partie du dérivé dichloré de la façon suivante : nous dissolvons le mélange à purifier dans 500 cc. d'éther de pétrole ($E_{760} = 65^{\circ}$ - 70°) à l'ébullition, au réfrigérant ascendant. En laissant refroidir lentement, seul du dichloro-3-6 diphénylènesulfure cristallise en belles aiguilles blanches, soyeuses, fondant à 213° (corrigé). Mélangé à du dichlorodiphénylènesulfure ($F = 205^{\circ}$ - 206°) préparé par voie indirecte par MM. Courtot et Nicolas (*loc. cit.*), le point de fusion est de 210° . Nous avons donc conclu à l'identité des deux corps.

Cependant il subsiste encore du dichloro-3-6 diphénylènesulfure dans la solution d'éther de pétrole filtrée. En effet, par évaporation de celle-ci nous recueillons un corps blanc ne présentant encore pas un point de fusion très net, bien qu'il fonde déjà à 114° - 116° . Mais tel quel, le chloro-3 diphénylènesulfure peut très bien servir à d'au-

tres réactions. Car il ne contient que 4 à 5 % de dérivé dichloré. Néanmoins, nous avons tenu à l'avoir parfaitement pur. Dans ce but, nous dissolvons le mélange $F = 114^{\circ}$ - 116° dans de l'acide acétique pur cristallisable, à chaud. En laissant refroidir lentement cette solution, le dérivé dichloré étant un peu moins soluble commence à cristalliser; mais la différence de solubilité est telle que le chloro-3 diphénylènesulfure le suit presque aussitôt. Nous essorons à la température de 35° environ. Sur le filtre reste un mélange renfermant la presque totalité du dérivé dichloré et une partie du chloro-3 diphénylènesulfure. Le filtrat acétique est concentré par rectification, sous vide, et de nouveau abandonné à la cristallisation. Ces opérations répétées trois à quatre fois nous ont fourni un filtrat duquel nous avons isolé du chloro-3 diphénylènesulfure en petites aiguilles brillantes. Recueilli et recristallisé dans l'acide acétique, il se présente alors parfaitement blanc, fondant à 118° - 119° (corrigé). Mélangé à celui préparé par MM. Courtot et Nicolas par voie indirecte, il fond à 115° - 116° . Nous concluons à l'identité des deux corps, après analyse.

Analyse du chloro-3 diphénylènesulfure $F = 118$ - 119° (corrigé).

Soufre	S.P.	0 gr. 1763
Chlore	S.P.	0 gr. 1912
Carboné et hydrogène . .	S.P.	0 gr. 02400
SO ₄ Ba = 0 gr. 1892		
ClAg = 0 gr. 1274		
CO ₂ = 0 gr. 05815; H ₂ O = 0 gr. 00715		

Calculé pour C₁₂H₇ClS :

S % = 14,67; Cl % = 16,23; C % = 65,9; H % = 3,23

Trouvé : S % = 14,74; Cl % = 16,48; C % = 66,1; H % = 3,33

Le rendement en chloro-3 diphénylènesulfure est de 70 % environ, rendement nettement supérieur à ceux obtenus par voie indirecte.

REMARQUES. — Nous avons fait un certain nombre de monochlorurations en modifiant soit la concentration de la solution de sulfure de diphénylène, soit la proportion de chlore en excès ou en défaut à faire réagir. Nous pouvons en tirer les conclusions suivantes :

a) Les rendements en chloro-3 diphénylènesulfure augmentent quand la concentration en sulfure de diphénylène diminue. Autrement dit, nous avons avantage à employer des solutions chloroformiques assez étendues, et les conditions les meilleures furent celles que nous avons indiquées.

b) D'autre part, en n'halogénant pas complètement le sulfure de diphénylène, toutes choses égales d'ailleurs, nous diminuons les chances de dichloruration, et, de ce fait, nous avons constaté qu'en employant un poids de chlore légèrement inférieur à la quantité théorique pour la monochloruration, la proportion de dichloro-3-6 diphénylènesulfure formé diminuait. Au cours de l'expérience relatée précédemment, nous avons pesé la quantité théorique de chlore à faire réagir en vue d'une monochloruration. C'est que nous devons tenir compte de l'abaissement du titre de la solution chloroformique d'halogène pendant les manipulations.

2° Dichloro-3-6 diphénylènesulfure

Lorsque nous avons monochloré directement le sulfure de diphénylène pour la première fois, nous avons employé un excès de 10 % de chlore. Et nous avons constaté que le dichloro-3-6 diphénylènesulfure se formait en quantité appréciable (10 à 15 %). Ce dernier fut isolé en grande partie à l'état pur, en dissolvant à chaud le mélange des deux dérivés chlorés dans 500 cc. d'éther de pétrole et en laissant refroidir cette solution très lente-

ment. Cette opération nous avait fourni du dichloro-3-6 diphénylènesulfure cristallisé en belles aiguilles blanches, fondant à 213° (corrigé). Nous avons alors cherché à le préparer exclusivement en plus grande quantité.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon de 500 cc. à deux tubulures latérales et muni d'une agitation mécanique, nous introduisons 24 gr. de sulfure de diphénylène dissous dans 150 cc. de chloroforme anhydre. Après avoir refroidi cette solution extérieurement à 0°, nous y versons goutte à goutte, par une burette entourée d'un manchon contenant un mélange réfrigérant glace et sel, une solution de 20 gr. de chlore sec dans 180 cc. de chloroforme anhydre. (En réalité la quantité théorique pour la dichloruration est de 18 gr. 5 de chlore, mais nous en avons pesé un excès pour compenser les pertes par volatilité). Lorsque les trois quarts de la solution de chlore sont versés, il se forme dans le ballon un précipité blanc floconneux de dichloro-3-6 diphénylènesulfure. Nous laissons reposer toute une nuit et essorons : nous recueillons ainsi une partie du dérivé dichloré. Le filtrat est soumis à la distillation sous vide, pour éliminer une grande partie du solvant. Le restant est chauffé à l'ébullition. Comme tout ne se dissout pas, nous y ajoutons un peu d'acétone pour faciliter la dissolution. Par refroidissement, il cristallise de fines aiguilles blanches, brillantes, fondant à 210°. Nous les essorons et les séchons. Ce corps, joint au précipité obtenu en cours de réaction, nous a fourni 24 gr. de dichloro-3-6 diphénylènesulfure. Ce qui fait un rendement de 72 %.

Ce dérivé, soumis à deux cristallisations successives dans l'éther de pétrole, donne de belles aiguilles blanches, brillantes, fondant à 213° (corrigé). Mélangé au dichloro-3-6 diphénylènesulfure (F = 205°-206°) obtenu par MM. Courtot et Nicolas (*loc. cit.*), il fond à 210°.

Analyse du dichloro-3-6 diphénylènesulfure $F = 213^{\circ}$ (corrigé).

Soufre.	S.P. = 0 gr. 1985
Chlore.	S.P. = 0 gr. 2032
Carbone et hydrogène. . .	S.P. = 0 gr. 02560
SO ₂ Ba = 0 gr. 1852	
ClAg = 0 gr. 2310	
CO ₂ = 0 gr. 05308; H ₂ O = 0 gr. 00590	

Calculé pour C₁₂H₆Cl₂S :

S % = 12,67; Cl % = 28,06; C % = 56,9; H % = 2,37

Trouvé : S % = 12,82; Cl % = 28,12; C % = 56,6; H % = 2,57

Dans les deux opérations de chloruration directe que nous venons de relater nous avons non seulement obtenu des rendements supérieurs à ceux fournis par voie indirecte, mais, de plus, nous avons élevé leur point de fusion à 118°-119° pour le dérivé monochloré et 213° pour le dérivé dichloré, grâce à l'état de grande pureté de nos produits.

OXYDATIONS

Le sulfure de diphénylène peut s'oxyder pour donner naissance soit à une sulfinone, soit à une sulfone de même structure que lui. M. Chaix (1) a précisé les conditions d'obtention de ces deux stades d'oxydation. Rappelons que, par des oxydants aussi énergiques que le perhydrol, on peut passer directement du sulfure à la sulfone. De même par oxydation des chloro-3 et dichloro-3-6 diphénylènesulfure nous pouvons obtenir les sulfones correspondantes sans nous arrêter au stade intermédiaire, sulfinone.

(1) Thèse de doctorat ès sciences physiques, Nancy 1936.

1° Chloro-3 diphénylènesulfone

5 gr. de chloro-3 diphénylènesulfure sont dissous à chaud dans un mélange de 150 cc. d'anhydride acétique et 50 cc. d'acide acétique pur cristallisable. Après refroidissement de la solution, une certaine quantité du dérivé chloré précipite. Nous y ajoutons 3 cc. de perhydrol. La réaction étant exothermique peut s'emballer jusqu'à produire l'ébullition du solvant et des projections préjudiciables. Aussi prenons-nous la précaution d'entourer l'erlenmeyer contenant le mélange réactionnel, d'eau froide. Ainsi tempérée, la masse acétique s'échauffe cependant légèrement, ce qui, loin de nuire, facilite la dissolution complète du chloro-3 diphénylènesulfure; l'oxydation se poursuit alors dans une solution bien homogène. Nous abandonnons le tout pendant 24 heures au repos. Nous hydrolysons alors par 200 cc. d'eau environ. La solution se trouble, puis apparaissent de gros flocons blancs, qui se déposent. Après avoir laissé reposer une nuit, nous essorons, lavons à l'eau et séchons sous vide, dans un exsiccateur à potasse caustique, le précipité recueilli. Celui-ci est ensuite dissous dans de l'alcool à 95°, à chaud. Par refroidissement de cette solution, la chloro-3 diphénylènesulfone cristallise en belles aiguilles blanches, brillantes, fondant à 245°. Une nouvelle cristallisation dans l'alcool absolu fixe le point de fusion à 249° (corrigé). Le rendement de la réaction est de 94 %.

Analyse.

Soufre . .	S.P. = 0 gr. 1896	SO ₄ Ba = 0 gr. 1759
Chlore . .	S.P. = 0 gr. 2040	ClAg = 0 gr. 1186
Calculé pour C ₁₂ H ₇ O ₂ ClS . .	S % = 12,80	Cl % = 14,15
Trouvé	S % = 12,74	Cl % = 14 38

MM. Courtot, Chaix et de Rochebouët (*loc. cit.*), par cyclisation du chloro-5 biphényle chlorosulfonyl-2 ont

préparé la chloro-3 diphénylènesulfone, qui s'est montrée identique à celle que nous avons obtenue dans l'opération précédente. Cela établit que l'introduction de l'atome de chlore dans le sulfure de diphénylène a lieu en 3, pour une monosubstitution et en 3-6 pour une disubstitution, si nous nous rapportons à ce que nous avons exposé dans l'introduction.

2° Dichloro-3-6 diphénylènesulfone

Elle se prépare par une méthode identique à celle qui nous a donné le dérivé monosubstitué.

Dans un erlenmeyer nous dissolvons 5 gr. de dichloro-3-6 diphénylènesulfure, à chaud, dans un mélange de 170 cc. d'anhydride acétique et 80 cc. d'acide acétique pur cristallisable. Après refroidissement, et malgré une cristallisation massive du produit dissous, nous ajoutons 3 cc. de perhydrol. Nous brassons la masse avec un agitateur et abandonnons la réaction pendant 36 heures au repos, après avoir eu soin d'entourer le récipient d'eau froide. Nous observons, dans ce cas, les mêmes phénomènes thermiques que dans le cas du dérivé monochloré. Nous hydrolysons et laissons reposer une nuit. Nous essorons, lavons à l'eau et séchons sous vide le précipité formé. Celui-ci est alors dissous à l'ébullition, dans un mélange d'alcool et de benzène. Par refroidissement progressif et très lent de cette solution, nous obtenons de la dichloro-3-6 diphénylène sulfone cristallisée en beaux prismes blancs transparents et dont le point de fusion s'établit à 338°-339° (corrigé). Les rendements sont presque quantitatifs.

Analyse.

Soufre	S.P. = 0 gr. 1902	SO ₄ Ba = 0 gr. 1588
Chlore	S.P. = 0 gr. 2125	ClAg = 0 gr. 2150
Carbone et hydrogène .	S.P. = 0 gr. 02965	CO ₂ = 0 gr. 05470
		H ₂ O = 0 gr. 00670

Calculé pour $C_{12}H_6O_2Cl_2S$:

S % = 11,25; Cl % = 24,91; C % = 50,52; H % = 2,1

Trouvé : S % = 11,47; Cl % = 25,03; C % = 50,32; H % = 2,5

Les deux sulfones dont nous venons de décrire la formation n'étaient pas encore connues. Nous les avons mises à la disposition de M. Kelner (1) en vue d'étudier leur comportement vis-à-vis de la soude en fusion. En outre, M. Chaix (2) a déterminé les spectres d'absorption dans l'ultraviolet, du chloro-3 diphénylènesulfure et de la dichloro-3-6 diphénylènesulfone sur des échantillons que nous avons préparés.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE PREMIER

Dans le travail qui précède, nous avons mis en pratique, pour la première fois, la mono et la dichloruration directe du sulfure de diphénylène. Ces opérations nous ont fourni des dérivés halogénés identiques à ceux obtenus par MM. Courtot et Nicolas par voie indirecte. Ce qui nous permet d'affirmer que le chlore se substitue à l'hydrogène dans la même position que Br, NO_2 , SO_3H , dans la molécule du sulfure de diphénylène.

Nous avons précisé les conditions les meilleures de chloruration directe et porté les rendements en dérivés halogénés à 70 % environ, rendements nettement supérieurs à ceux déjà obtenus (40 à 50 %).

De plus, l'état de grande pureté de nos corps fixe leur point de fusion à 118°-119° (corr.) pour le dérivé monochloré et 213° (corr.) pour le dérivé dichloré. Par oxydation des monochloro- et dichlorodiphénylènesulfure d'halogénéation directe, nous avons fait connaître les sulfones correspondantes. Entre autres, la monochlorodiphénylènesulfone ainsi obtenue fut identifiée à celle préparée

(1) Thèse de doctorat de l'Université, Nancy 1934.

(2) Thèse de doctorat ès sciences physiques, Nancy 1936, p. 110.

par synthèse par MM. Courtot et de Rochebouët. Cela établit l'introduction de l'atome de chlore en position -3 dans la molécule du sulfure de diphénylène. Et si nous nous rapportons aux règles de substitution énoncées dans l'introduction, la disubstitution se fait en 3-6.

CHAPITRE II

Acides

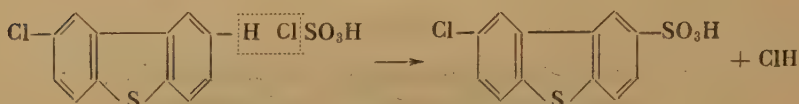
Chloro-3 diphénylènesulfure monosulfonique-6 et Dichloro-3-6 diphénylènesulfure monosulfonique-X

M. Pomonis (1) a montré qu'on pouvait introduire un, deux ou même trois groupes sulfoniques dans la molécule du sulfure de diphénylène suivant les conditions expérimentales. Cependant, lorsqu'on utilise l'acide sulfurique comme agent sulfonant, il est pratiquement impossible de monosulfoquer, car c'est presque exclusivement de l'acide diphénylènesulfure disulfonique-3-6 que l'on obtient : les π de mono et disulfonation sont très voisins l'un de l'autre. Par contre, l'action sulfonante de la chlorhydrine sulfurique, en proportion déterminée, conduit, avec des rendements presque quantitatifs, à l'acide diphénylènesulfure monosulfonique-3. Etant donné la facilité avec laquelle le groupe sulfonique est introduit dans la molécule du sulfure de diphénylène, en utilisant la chlorhydrine sulfurique, il nous a paru intéressant d'étudier le comportement des chloro-3 et dichloro-3-6 diphénylènesulfure vis-à-vis de ce réactif.

(1) Thèse de doctorat d'Université, Nancy 1926.

**1° Acide chloro-3 diphénylènesulfure
monosulfonique-6**

La chlorhydrine sulfurique réagit sur le chloro-3 diphénylènesulfure, molécule à molécule, pour substituer un groupe sulfonique à la place de l'atome d'hydrogène en position 6 (règles de substitution). La réaction peut se schématiser ainsi :



La chlorhydrine exige naturellement l'emploi d'appareils et de produits bien desséchés :

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon de 250 cc., bien sec, à deux tubulures latérales, nous introduisons 27 gr., soit un huitième de molécule, de chloro-3 diphénylènesulfure ($F = 115^{\circ}$ - 116°) et 150 cc. environ de chloroforme anhydre. Cette solution est agitée mécaniquement et refroidie extérieurement par de la glace. Un thermomètre permet de suivre la température, qui doit être maintenue entre $+ 5^{\circ}$ et $+ 10^{\circ}$. Par une ampoule à brome, nous faisons couler, goutte à goutte et lentement, 16 gr. de chlorhydrine sulfurique, soit la quantité théorique plus un excès de 5 %. La réaction se déclenche aussitôt et se traduit par un dégagement abondant d'acide chlorhydrique qui doit pouvoir se dégager facilement. La réaction, étant très exothermique, la température du milieu réactionnel doit être surveillée constamment. Un précipité, blanc grisâtre, ne tarde pas à se former; c'est de l'acide chloro-3 diphénylènesulfure monosulfonique-6, peu soluble dans le chloroforme à froid. Après avoir versé intégralement le réactif, nous continuons à agiter pendant deux à trois heures et nous laissons reposer une nuit pour permettre à la réaction de se parfaire. Puis nous

chauffons quelques minutes au bain-marie à 35°-40°, pour chasser la plus grande partie de l'acide chlorhydrique resté dissous; nous laissons refroidir et essorons sur un filtre en pâte de verre. Nous séchons sous vide, dans un exsiccateur à potasse caustique, l'acide chloro-3 diphénylènesulfure monosulfonique-6 ainsi recueilli. Nous le reprenons par de l'eau bouillante dans un erlenmeyer. Tout ne s'y dissout pas. La solution reste trouble et un mince dépôt blanc se forme au fond du récipient. Nous filtrons à chaud deux ou trois fois, afin d'avoir une solution aqueuse claire. Celle-ci est concentrée sous vide, chauffée au bain-marie pour dissoudre le précipité formé, et abandonnée à la cristallisation : l'acide chloro-3 diphénylènesulfure monosulfonique-6 se dépose sous forme d'une poudre blanche cristalline. Il est très hygroscopique et doit être conservé à l'abri de l'humidité. Nous le séchons sous vide. Si nous prenons alors son point de fusion par projections, nous constatons la même anomalie que celle observée par M. Pomonis (*loc. cit.*) sur l'acide diphénylènesulfure monosulfonique-3 monohydraté. En effet, notre dérivé chlorosulfonique, projeté sur le bloc Maquenne à la température de 120°, fond; puis il se resolidifie, faisant apparaître un corps blanc, fondant à 220° environ. Ce phénomène s'explique aisément si nous admettons la formation d'un hydrate fondant à 120° en se dissolvant dans son eau de cristallisation; puis, l'eau s'éliminant sous l'action de la chaleur, l'acide anhydre subsiste seul et fond à 220°. En effet, l'analyse de l'eau d'hydratation vient confirmer cette hypothèse.

Analyse de l'eau d'hydratation de l'acide chloro-3 diphénylènesulfure monosulfonique-6.

S.P. séchée sous vide	0 gr. 1494
S.P. séchée à l'étuve à 130°. . . .	0 gr. 1412
Poids d'eau évaporée.	0 gr. 0082
Calculé pour $C_{12}H_7O_3ClS_2$, H_2O	H_2O % = 5,68
Trouvé	H_2O % = 5,48

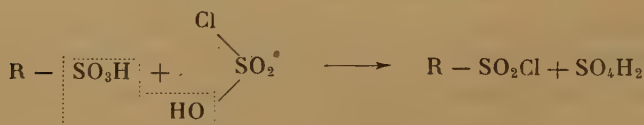
Purifié par cristallisation dans l'alcool aqueux, l'acide chloro-3 diphénylènesulfure sulfonique-6 se présente en belles aiguilles blanches brillantes qui, séchées sous vide sulfurique, puis à l'étuve, fondent à 225°-226° (corrigé).

Analyse de l'acide anhydre.

Soufre . .	S.P. = 0 gr. 2038	SO ₄ Ba = 0 gr. 3148
Chlore . .	S.P. = 0 gr. 1725	ClAg = 0 gr. 0820
Calculé pour C ₁₂ H ₇ O ₃ ClS ₂ .	S % = 21,44;	Cl % = 11,89
Trouvé	S % = 21,22;	Cl % = 11,82

Dans l'opération de monosulfonation nous avons obtenu 35 gr. d'acide chloro-3 diphénylènesulfure monosulfonique-6. Le rendement est donc de 95 %.

REMARQUES. — Au cours de cette réaction, il est non seulement nécessaire de maintenir une agitation énergique, mais aussi de veiller à ce que la température ne dépasse pas 10°; c'est que la chlorhydrine sulfurique réagit avec un tel dégagement de chaleur que la température pourrait s'élever très sensiblement à l'endroit où tombent les gouttes et que des réactions secondaires prendraient naissance, facilitant en particulier la formation de sulfochlorure correspondant (1).



L'acide chloro-3 diphénylènesulfure monosulfonique-6 brut, repris par de l'eau bouillante, laissait déposer comme nous l'avons mentionné, un corps blanc insoluble. Ce corps, recueilli sur le filtre et séché, fondait à 210°. Nous

(1) PUMMERER, B. 42 (2), 1802 (1909).

le faisons cristalliser dans l'acétone, puis dans l'éther de pétrole : nous obtenons ainsi des aiguilles blanches brillantes, fondant à 213° (corrigé), et nous l'avons identifié avec le dichloro-3-6 diphénylènesulfure en faisant la preuve du mélange. Du reste, nous reviendrons plus en détail ultérieurement sur cette observation.

Sels de l'acide chloro-3 diphénylènesulfure monosulfonique-6

1° Sel de sodium

Nous le préparons très facilement par double décomposition entre une solution aqueuse d'acide libre et une solution de carbonate de soude à 20 %. Moins soluble que l'acide, le sel de soude précipite. Nous l'essorons et le redissolvons dans l'eau bouillante. Par refroidissement de cette solution, il cristallise en fines aiguilles blanches, brillantes. On peut aussi le faire cristalliser des solutions bouillantes d'alcool aqueux. Séché à l'étuve à 135° et abandonné à l'air, il absorbe de l'eau.

Analyse du sel de Na, sec.

Soufre.	S. P. = 0 gr. 2068	SO ₄ Ba = 0 gr. 3002
Chlore	S. P. = 0 gr. 2053	ClAg = 0 gr. 0927
Carbone et hydrogène.	S. P. = 0 gr. 02020	CO ₂ = 0 gr. 03310
		H ₂ O = 0 gr. 00380
Sodium	S. P. = 0 gr. 5798	SO ₄ Na ₂ = 0 gr. 1260

Calculé pour C₁₂H₆O₃ClS₂Na :

S % = 20,01 ; Cl % = 11,08 ;
C % = 44,93 ; H % = 1,87 ; Na % = 7,17.

Trouvé :

S % = 19,93 ; Cl % = 11,17 ; C % = 44,69 ; H % = 2,1 ; Na % = 7,04.

phore. Nous chauffons progressivement au bain d'huile, jusqu'à 130°-140°, température que nous maintenons pendant 1 h. 30. La masse jaunit légèrement, devient pâteuse, et de l'oxychlorure de phosphore vient humecter les parois du ballon. Nous brassons de temps en temps à l'aide d'un agitateur. La réaction terminée, nous laissons refroidir et versons le contenu du ballon sur de la glace, pour hydrolyser. Puis, après avoir laissé reposer une nuit, nous essorons le précipité obtenu, le lavons à l'eau et le séchons sous vide. Nous avons ainsi recueilli 9 gr. de chloro-3 diphénylènesulfure chlorosulfonyl-6 (rendement : 90 %). Mis à cristalliser dans l'acide acétique, il se dépose en belles aiguilles blanches brillantes fondant à 208° (corrigé).

Analyse.

Soufre.	S P. = 0 gr. 1795	SO ₄ Ba = 0 gr. 2678
Chlore	S. P. = 0 gr. 1970	ClAg = 0 gr. 1792
Calculé pour C ₁₂ H ₆ O ₂ Cl ₂ S ₂ .	S % = 20,20; Cl % = 22,40	
Trouvé	S % = 20,49; Cl % = 22,50	

4° Chloro-3 diphénylènesulfure sulfamide-6

Nous l'avons obtenue, comme à l'ordinaire, par action de l'ammoniaque commerciale sur le sulfochlorure précédent. Dans un tube scellé, nous chauffons 2 gr. de chloro-3 diphénylènesulfure chlorosulfonyl-6 avec 20 centimètres cubes d'ammoniaque à 22 % de NH³, à 150°-160° pendant deux heures. Au refroidissement et à l'ouverture du tube, nous essorons, lavons à l'eau et séchons le produit insoluble recueilli. Ainsi obtenue, la chloro-3 diphénylènesulfure sulfamide-6 fond à 263°. Nous lui faisons subir deux cristallisations successives dans l'acide acétique. Son point de fusion se fixe alors à 275° (corrigé). Elle se présente sous forme de paillettes blanches brillantes. Dans cette opération, nous avons obtenu un rendement de 80 %.

Analyse.

Soufre	S. P. = 0 gr. 1571	SO ₄ Ba = 0 gr. 2445
Chlore	S. P. = 0 gr. 1608	ClAg = 0 gr. 0783
Calculé pour C ₁₂ H ₈ O ₂ ClS ₂ N.	S % = 21,51 ;	Cl % = 11,93
Trouvé	S % = 21,38 ;	Cl % = 12,04

Azote	S. P. = 0 gr. 3750
Volume d'azote .	15 cc à 19°
Pression	752,3 $\frac{\text{mm}}{\text{m}} \text{ à } 19^{\circ}$

Calculé pour C ₁₂ H ₈ O ₂ ClS ₂ N. . . .	N % = 4,70
	N % = 4,64

Produits d'oxydation

1° Chloro-3 diphénylènesulfone sulfonate de Na-6

Nous dissolvons, à chaud, 3 gr. de chloro-3 diphénylènesulfure sulfonate de Na-6 dans de l'acide acétique aqueux. Nous y ajoutons après refroidissement 2 cc. de perhydrol. Nous agitons bien et abandonnons le tout au repos pendant 24 heures. La réaction est modérément exothermique, facilitant ainsi la dissolution du produit qui a précipité au refroidissement. Nous concentrons par évaporation au bain-marie et laissons cristalliser. Nous essorons le chloro-3 diphénylènesulfone sulfonate de Na-6 ainsi obtenu. En le faisant recristalliser dans l'acide acétique aqueux, nous le recueillons sous forme de fines aiguilles blanches brillantes, que nous séchons à l'étuve à 135°. Les rendements sont presque quantitatifs.

Analyse.

Soufre	S. P. = 0 gr. 1912	SO ₄ Ba = 0 gr. 2562
Chlore	S. P. = 0 gr. 1916	ClAg = 0 gr. 0782
Calculé pour C ₁₂ H ₈ O ₅ ClS ₂ Na.	S % = 18,20 ;	Cl % = 10,08
Trouvé	S % = 18,4 ;	Cl % = 10,1

2° Sel de baryum.

Nous l'obtenons par double décomposition entre une solution de chloro-3 diphénylènesulfone sulfonate de Na-6 et une solution de chlorure de baryum à 15 %, à l'ébullition. Après refroidissement, nous essorons, lavons à l'eau froide et séchons à l'étuve à 135°, le sel de baryum qui a précipité en une poudre blanche cristalline, très peu soluble dans l'eau chaude.

Analyse.

Baryum . .	S.P. = 0 gr. 2226;	SO ₄ Ba = 0 gr. 0640
Calculé pour (C ₁₂ H ₆ O ₆ ClS ₂) ₂ Ba . .	Ba % = 17,21	
Trouvé	Ba % = 16,92	

3° Chloro-3 diphénylènesulfone chlorosulfonyl-6.

Nous avons caractérisé l'acide chloro-3 diphénylènesulfone monosulfonique-6 par son sulfochlorure. Pour cela, nous chauffons à 150°, pendant 1 heure, 1 gr. 5 de chloro-3 diphénylènesulfone sulfonate de Na-6, bien sec, intimement mélangés à 1 gr. 5 de pentachlorure de phosphore, dans un ballon surmonté d'un tube effilé. Au refroidissement, nous hydrolysons le produit de la réaction par de la glace, et nous laissons reposer une nuit. Puis nous essorons, lavons à l'eau et séchons le chloro-3 diphénylènesulfone chlorosulfonyl-6 recueilli. Celui-ci se dissout dans l'acide acétique pur cristallisable et dans le benzène, à chaud. Nous le faisons cristalliser dans ce dernier solvant. Nous l'obtenons ainsi, sous forme d'une poudre blanche cristalline fondant à 290° (corrigé), en se décomposant. Les rendements de la réaction sont de 80 %.

Analyse.

Soufre . .	S.P. = 0 gr. 01640	SO ₄ Ba = 0 gr. 02210
Chlore . .	S.P. = 0 gr. 01871	ClAg = 0 gr. 01548
Calculé pour C ₁₂ H ₆ O ₄ Cl ₂ S ₂ .	S % = 18,33; Cl % = 20,34	
Trouvé	S % = 18,51; Cl % = 20,47	

4° Chloro-3 diphénylènesulfone sulfamide-6.

Elle a été préparée comme à l'ordinaire à partir du sulfochlorure précédent. 0 gr. 75 de chloro-3 diphénylènesulfone chlorosulfonyl-6 et 8 cc. d'ammoniaque commerciale à 22 % de NH_3 sont chauffés à 130° pendant 4 h. dans un tube scellé. Au bout de ce temps, nous essorons le produit insoluble subsistant, le lavons à l'eau, et le séchons sous vide. Nous obtenons ainsi un corps blanc soluble, à chaud dans l'acétone, l'acide acétique et le benzène. Après l'avoir dissous dans ce dernier solvant, nous le laissons cristalliser : la chloro-3 diphénylènesulfone sulfamide-6 se présente alors sous forme d'une poudre blanche cristalline fondant à 327° (corrigé) en se décomposant.

Analyses.

Soufre . .	S.P. = 0 gr. 01835	$\text{SO}_4\text{Ba} = 0 \text{ gr. } 02585$
Chlore . .	S.P. = 0 gr. 01526	$\text{ClAg} = 0 \text{ gr. } 00670$
Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{ClS}_2\text{N}$.	S % = 19.42;	Cl % = 10.77
Trouvé.	S % = 19,35;	Cl % = 10.86

5° Acide dichloro-3-6 diphénylènesulfure monosulfonique-X.

Les deux positions privilégiées de substitution dans la molécule du sulfure de diphénylène étant occupées par des atomes de chlore, peut-on y introduire un troisième substituant? Dans l'affirmative, où se place-t-il ? La première question fera l'objet d'une étude dans ce chapitre même. Nous traiterons la deuxième dans un prochain chapitre.

En fait, nous avons entrepris la monosulfonation du dichloro-3-6 diphénylènesulfure par la chlorhydrine sulfurique, dans les mêmes conditions expérimentales que

celles réalisées pour le dérivé monochloré. Et nous avons constaté une aptitude réactionnelle extrêmement faible. Aussi, poursuivant nos investigations, nous sommes-nous demandé quelle pouvait être la cause de cette résistance. Fallait-il recourir à l'action puissante de l'oléum, ou bien opérer à température plus élevée? Peut-être le solvant ne convenait-il pas? Notre première idée fut de changer de solvant. Dans ce but, nous utilisâmes du sulfure de carbone, qui convient très bien dans la sulfonation des dérivés dichlorés de la naphthaline. Les résultats obtenus furent excellents.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon de 500 cc., à deux tubulures latérales, muni d'une agitation mécanique et entouré d'eau glacée, nous introduisons 20 gr. de dichloro-3-6 diphénylènesulfure dissous dans 150 cc. de sulfure de carbone anhydre et purifié préalablement. Lorsque la température du milieu réactionnel s'établit entre $+ 6$ et $+ 10^{\circ}$, nous ajoutons goutte à goutte, par une ampoule à brome, 9 gr. 7 de chlorhydrine sulfurique, soit la quantité théorique pour monosulfoner plus un excès de 5 %. L'addition de ce réactif doit s'effectuer lentement, pour éviter un trop grand échauffement de la masse, la réaction étant exothermique. De plus, la température doit être surveillée et ne doit pas dépasser $+ 10^{\circ}$ pendant toute la durée de l'opération. La masse, d'abord rose violacée, dégage une grande quantité d'acide chlorhydrique. Lorsque tout le réactif est versé, nous continuons à agiter pendant 4 à 5 heures. Puis, peu à peu, l'abondant précipité formé prend une couleur gris sale. Après avoir laissé reposer une nuit, nous élevons progressivement la température vers 30° , pour chasser une grande partie de l'acide chlorhydrique resté dissous. Nous refroidissons ensuite à la température de 15° et essorons sur un filtre en pâte de verre. L'acide dichloro-3-6 diphénylènesulfure monosulfonique-X, très peu soluble dans le sulfure

de carbone, reste sur le filtre. Nous le séchons sous vide dans un exsiccateur à potasse caustique et nous le reprenons par de l'eau bouillante. Il s'y dissout presque entièrement. Cependant, la solution reste trouble et laisse déposer un très léger précipité (0 gr. 5) que nous avons identifié avec le dichloro-3-6 diphénylènesulfure. La solution aqueuse, bouillante, est filtrée à chaud. Le filtrat concentré est mis à cristalliser. Il nous a fourni une poudre blanche cristalline très tenue et difficile à essorer. Mais si nous ajoutons à la solution aqueuse, bouillante, de l'alcool éthylique et laissons refroidir lentement, nous obtenons de fines aiguilles blanches, brillantes qui, essorées, forment un feutrage compact. L'acide dichloro-3-6 diphénylènesulfure monosulfonique-X ainsi recueilli est recristallisé dans de l'eau légèrement alcoolique; il fond à 257° (corrigé). Il doit être conservé à l'abri de l'air, car il est très hygroscopique. Le rendement de la réaction est de 90 %.

Analyse de l'acide séché à l'étuve.

Soufre . .	S.P. = 0 gr. 1871	SO ₄ Ba = 0 gr. 2578
Chlore . .	S.P. = 0 gr. 1776	ClAg = 0 gr. 1519
Calculé pour C ₁₂ H ₆ O ₃ Cl ₂ S ₂ .	S % = 19,22;	Cl % = 21,32
Trouvé	S % = 18,93;	Cl % = 21,23

Quant à la solution de sulfure de carbone filtrée, mise à évaporer, elle nous a fourni un corps d'une couleur crème, fondant à 130°. Nous le reprenons par du benzène bouillant et filtrons. Le filtrat mis à cristalliser abandonne une poudre cristalline, jaune pâle, fondant à 140°. Or, comme nous le verrons plus loin, le dichloro-3-6 diphénylènesulfure chlorosulfonyl-X pur fond à 145° (corrigé). Le point de fusion pris sur le mélange de ces deux corps nous a conduit à les identifier.

**Sels de l'acide dichloro-3-6
diphénylènesulfure monosulfonique-X.**

6° Sel d'ammonium.

Sa formation a son importance, car c'est à partir de ce sel que nous préparons l'acide diamino-3-6 diphénylènesulfure monosulfonique-X.

Nous neutralisons exactement une solution aqueuse d'acide dichloro-3-6 diphénylènesulfure monosulfonique-X, chauffée au bain-marie, par du carbonate d'ammonium. Le sel formé précipite en grande partie. Nous laissons refroidir et essorons. Puis nous le dissolvons dans une grande quantité d'eau bouillante et laissons cette solution refroidir lentement. Le sel d'ammonium cristallise alors en très fines aiguilles blanches que nous essorons et séchons.

Analyse.

Soufre . .	S.P. = 0 gr. 1884	SO ₄ Ba = 0 gr. 2481
Chlore . .	S.P. = 0 gr. 1854	ClAg = 0 gr. 1504
Calculé pour C ₁₂ H ₉ O ₃ Cl ₂ S ₂ N.	S % = 18,28;	Cl % = 20,28
Trouvé	S % = 18,09;	Cl % = 20,07

7° Sel de Na.

Une solution aqueuse d'acide dichloro-3-6 diphénylènesulfure monosulfonique-X, chauffée au bain-marie, est neutralisée exactement par du carbonate de soude. Etant peu soluble, le sel de Na précipite. Nous l'essorons après refroidissement et le redissolvons dans de l'eau bouillante, en quantité suffisante pour dissoudre la totalité du produit. Cette solution, mise à refroidir lentement, abandonne de fines aiguilles blanches, cristallines, constituant le sel de sodium envisagé. Nous l'essorons et le séchons à l'étuve.

Analyses.

Soufre . .	S.P. = 0 gr. 1708	SO ₄ Ba = 0 gr. 2218
Chlore . .	S.P. = 0 gr. 1758	ClAg = 0 gr. 1406
Sodium . .	S.P. = 0 gr. 2101	SO ₄ Na ₂ = 0 gr. 0432

Calculé pour C₁₂H₅O₃Cl₂S₂Na :

S % = 18,03; Cl % = 20,00; Na % = 6,48

Trouvé. . . . S % = 17,84; Cl % = 19,78; Na % = 6,65

8° Sel de baryum.

Nous l'avons formé par double décomposition entre le sel de sodium et le chlorure de baryum. Dans une solution bouillante du sel de sodium précédent, nous ajoutons, goutte à goutte, une solution de chlorure de baryum à 15 %, en quantités équivalentes. Le sel de baryum de l'acide dichloro-3-6 diphénylènesulfure monosulfonique-X étant peu soluble dans l'eau bouillante, précipite en une poudre blanche cristalline. Nous l'essorons, le lavons à l'eau froide et le séchons à l'étuve à 135°.

Analyse.

Baryum . . S.P. = 0 gr. 1179 SO₄Ba = 0 gr. 0346

Calculé pour C₁₂H₅O₃Cl₂S₂)₂Ba . . Ba % = 17,15

Trouvé Ba % = 17,27

9° Dichloro-3-6 diphénylènesulfure chlorosulfonyl-X.

Nous le préparons à la manière habituelle : 1 gr. 4 de dichloro-3-6 diphénylènesulfure sulfonate de Na-X sec, est chauffé à 120° pendant une heure avec 1 gr. de pentachlorure de phosphore dans un petit ballon, à l'abri de l'air humide. La masse devient pâteuse et prend une couleur crème. Nous hydrolysons par de la glace le produit de la réaction et laissons reposer 24 heures. Nous esso-

rons le précipité subsistant, le lavons à l'eau et le séchons sous vide. Nous obtenons ainsi 1 gr. 1 de dichloro-3-6 diphénylènesulfure chlorosulfonyl-X légèrement teinté en jaune. Il est soluble dans l'acétone, le benzène, l'acide acétique. Mais ces solvants ne permettant pas une purification convenable, nous le sublimons sous pression réduite. Il se présente ainsi parfaitement blanc. Puis nous le faisons cristalliser dans le benzène; cette opération nous conduit alors à de petites aiguilles blanches brillantes, fondant à 145° (corrigé).

Analyses.

Soufre . . .	S.P. = 0 gr. 01906	SO ₄ Ba = 0 gr. 02475
Chlore . . .	S.P. = 0 gr. 01938	ClAg = 0 gr. 02391
Calculé pour C ₁₂ H ₈ O ₂ Cl ₂ S ₂ .	S % = 18,2	Cl % = 30,3
Trouvé	S % = 17,8	Cl % = 30,52

**10° Dichloro-3-6 diphénylènesulfone
sulfonate de Na-X.**

Nous formons cette sulfone par oxydation du dichloro-3-6 diphénylènesulfure sulfonate de Na-X en milieu acétique aqueux. Nous dissolvons 5 gr. de dichloro-3-6 diphénylènesulfure sulfonate de Na-X dans 50 cc. d'eau chaude et nous y ajoutons 50 cc. d'acide acétique pur cristallisable. Nous laissons refroidir, et après avoir ajouté 3 cc. de perhydrol, nous agitons et abandonnons le tout au repos pendant 36 heures. Nous distillons ensuite le solvant, sous vide. Le produit restant est repris par de l'acide acétique pur cristallisable, et chauffé au bain-marie, dans un erlenmeyer. Comme il refuse de se dissoudre complètement, nous y ajoutons à chaud quelques gouttes d'eau jusqu'à dissolution totale. Nous laissons refroidir lentement. Le dichloro-3-6 diphénylènesulfone sulfonate de Na-X cristallise en une masse neigeuse, brillante. Nous l'essorons et le séchons sous vide.

Analyses.

Soufre . . .	S.P. = 0 gr. 1572	SO ₄ Ba = 0 gr. 1895
Chlore . . .	S.P. = 0 gr. 1777	ClAg = 0 gr. 1331
Calculé pour C ₁₂ H ₅ O ₄ Cl ₃ S ₂ Na.	S % = 16,54	Cl % = 18,34
Trouvé	S % = 16,57	Cl % = 18,53

Nous avons caractérisé ce corps par le sulfochlorure et la sulfamide correspondants.

**11° Dichloro-3-6 diphénylènesulfone
chlorosulfonyl-X.**

1 gr. de dichloro-3-6 diphénylènesulfone sulfonate de Na-X, pur et sec, intimement mélangé à 0 gr. 8 de pentachlorure de phosphore, sont chauffés à 110° pendant une heure dans un ballon à l'abri de l'humidité. Nous hydrolysons le produit de la réaction par de la glace et laissons reposer une nuit. Nous essorons le précipité obtenu, le lavons à l'eau et le séchons sous vide. Le dichloro-3-6 diphénylènesulfone chlorosulfonyl-X ainsi recueilli est jaunâtre et ne présente pas un point de fusion bien net. Une première cristallisation dans le benzène porte son point de fusion à 221° en se décomposant. Cependant il garde sa teinte jaunâtre et est encore impur. Pour l'avoir blanc et pur, nous eûmes recours à la sublimation sous vide. En effet, cette opération nous conduit à un corps parfaitement blanc. Recristallisé alors dans un mélange de benzène et d'acide acétique, son point de fusion s'établit à 227° (corrigé), en se décomposant.

Analyse.

Chlore . . .	S.P. = 0 gr. 01762	ClAg = 0 gr. 01983
Soufre . . .	S.P. = 0 gr. 01957	SO ₄ Ba = 0 gr. 02351
Calculé pour C ₁₂ H ₅ O ₄ Cl ₃ S ₂ .	Cl % = 27,77	S % = 16,7
Trouvé	Cl % = 27,84	S % = 16,50

**12° Dichloro-3-6 diphénylènesulfone
sulfamide-X.**

0 gr. 5 de dichloro-3-6 diphénylènesulfone chlorosulfonyl-X pur est chauffé, en tube scellé à 130°, pendant 5 heures avec 8 cc. d'ammoniaque commerciale. Au bout de ce temps, nous essorons, lavons à l'eau et séchons sous vide le produit insoluble obtenu. Reprise par du benzène chaud, la dichloro-3-6 diphénylènesulfone sulfamide-X ne se dissout pas; nous filtrons, la lavons au benzène et la séchons. Ainsi recueillie, elle se présente sous forme d'une poudre blanche fondant à 382°-383° (corrigé) en se décomposant.

Analyse.

Chlore . . .	S.P. = 0 gr. 01631	ClAg = 0 gr. 01297
Soufre . . .	S.P. = 0 gr. 01854	SO ₄ Ba = 0 gr. 02347
Calculé pour C ₁₂ H ₇ O ₄ Cl ₂ S ₂ N.	Cl % = 19,51	S % = 17,58
Trouvé	Cl % = 19,67	S % = 17,39

**Méthode chimique de séparation des dérivés :
dichloro-3-6 diphénylènesulfure
et chloro-3 diphénylènesulfure**

Au cours de ce chapitre, nous avons vu comment l'action puissante de la chlorhydrine sulfurique sur le chloro-3 diphénylènesulfure, en milieu chloroformique, conduisait à l'acide chloro-3 diphénylènesulfure monosulfonique-6 avec d'excellents rendements. Par contre, nous avons noté le manque de réactivité du dichloro-3-6 diphénylènesulfure vis-à-vis de la chlorhydrine sulfurique, dans les mêmes conditions expérimentales. Or, ces deux dérivés chlorés étant difficilement séparables par des méthodes physiques — cristallisation, sublimation, — nous avons tiré parti de ces observations pour séparer quantitativement le

dichloro-3-6 du monochloro-3 diphénylènesulfure. Le mélange de ces deux dérivés est soumis à une monosulfonation par la chlorhydrine sulfurique, suivant les conditions expérimentales réalisées pour former l'acide chloro-3 diphénylènesulfure monosulfonique-6. Le produit de la réaction recueilli est repris par de l'eau bouillante; nous filtrons à chaud. Le dichloro-3-6 diphénylènesulfure ne s'est pas transformé; comme il est insoluble dans l'eau, il demeure sur le filtre. Nous le séchons après l'avoir soigneusement lavé à l'eau bouillante. Puis, nous le dissolvons dans un mélange d'acétone et de chloroforme, à chaud. Par refroidissement de cette solution, il cristallise en belles aiguilles blanches, fondant à 210°. Soumis à une nouvelle cristallisation dans l'éther de pétrole, son point de fusion se fixe à 213° (corrigé). Mélangé intimement à du dichloro-3-6 diphénylènesulfure de chloruration directe, son point de fusion n'a pas varié.

Pour transformer en dérivé monochloré l'acide chlorosulfonique, il suffit de soumettre celui-ci à l'action hydrolysante de l'acide chlorhydrique, sous pression. Dans un tube scellé, nous chauffons pendant 24 heures à 200° 4 gr. d'acide chloro-3 diphénylènesulfure sulfonique-6 avec 20 cc. de ClH fumant. Puis le contenu du tube est essoré. Le produit insoluble recueilli est séché sous vide dans un exsiccateur à potasse caustique. Nous obtenons un corps blanc que nous projetons dans l'eau en ébullition. Nous filtrons à chaud, et lavons soigneusement le filtre à l'eau bouillante. Le filtrat aqueux comprend l'acide chloro-3 diphénylènesulfure monosulfonique-6 non transformé. Quant au chloro-3 diphénylènesulfure resté sur le filtre, il est mis à cristalliser dans l'acide acétique pur. Nous l'obtenons alors en belles aiguilles blanches, brillantes, fondant à 118°-119°. Mélangé intimement à celui purifié par cristallisations frac-

tionnées, et décrit dans le chapitre précédent, son point de fusion n'a pas varié. La réaction d'hydrolyse que nous venons d'exposer ne nous a fourni qu'un rendement de 35 %.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE II

La monosulfonation du chloro-3 diphénylènesulfure par la chlorhydrine sulfurique, en milieu chloroformique, se fait très facilement et avec d'excellents rendements.

Par contre, l'étude de la sulfonation du dichloro-3-6 diphénylènesulfure, dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, nous a montré que le groupe sulfonique ne s'y substitue pas à un atome d'hydrogène. Mais si nous utilisons le sulfure de carbone comme solvant, l'action de la chlorhydrine sulfurique conduit facilement à l'acide dichloro-3-6 diphénylènesulfure monosulfonique-X avec des rendements presque quantitatifs. De ce fait, nous avons réussi à introduire un troisième substituant dans la molécule du sulfure de diphénylène, les positions privilégiées étant déjà occupées par des atomes de chlore.

L'obtention aisée d'acide chloro-3 diphénylènesulfure monosulfonique-6 par la chlorhydrine sulfurique en milieu chloroformique d'une part, et l'absence totale de réactivité du dichloro-3-6 diphénylènesulfure dans les mêmes conditions, d'autre part, nous ont permis de séparer commodément le monochloro- du dichloro-diphénylènesulfure, séparation difficile par des méthodes purement physiques.

L'oxydation de ces dérivés chlorosulfoniques se fait aisément et conduit aux sulfones correspondantes. Tous ces dérivés, qui étaient inconnus, furent en outre caractérisés d'une façon satisfaisante par leurs sels et leurs sulfochlorures.

CHAPITRE III

Amino-3, amino-3 sulfo-6 et diamino-3-6 sulfo-x diphénylènesulfure

La méthode qui consiste à faire réagir les composés halogénés avec l'ammoniac est certainement la plus importante de toutes celles usitées pour introduire un groupe aminé dans la molécule organique. Toutefois, tous les composés halogénés n'échangent pas aussi facilement leur halogène contre un résidu aminé par traitement à l'ammoniac : les halogénures d'alcoyle et les halogénures d'alcoyle arylés se transforment aisément en dérivés aminés. A.-W. Hofmann (1) l'a montré dans de nombreux travaux. Par contre, un atome d'halogène lié directement à un radical arylique est pratiquement incapable de réagir avec l'ammoniac en l'absence de catalyseur. Ainsi on n'obtient que des traces d'aniline par action de NH_3 à 230° sur le bromo ou le chlorobenzène, tandis que le chlorure de benzyle se transforme aisément en benzylamine par le même processus. Mais l'atome d'halogène, peu mobile dans certains composés aromatiques, acquiert souvent une certaine activité réactionnelle et, par suite, devient substituable par un résidu aminé sous

(1) A. 73, 91 (1850) ; 74, 159 (1850) ; 78, 253 (1851) ; 79, 16 (1851).

l'influence des sels de cuivre : iodure, bromure ou chlorure cuivreux (1) comme catalyseurs. En ce qui concerne la molécule du sulfure de diphénylène, MM. Courtot et Tchang-Han-Liang (*loc. cit.*) ont préparé l'amino-3 diphénylènesulfure par action de l'ammoniaque sur le bromo-3 diphénylènesulfure en présence de chlorure cuivreux. Cependant, tous les halogénures liés à un radical aromatique ne présentent pas le même degré de réactivité vis-à-vis de l'ammoniaque, toutes choses égales d'ailleurs. La nature de l'halogène joue aussi un rôle dans ces transformations, et la résistance à l'amination va en croissant des iodures aux chlorures. Nous avons soumis le chloro-3 diphénylènesulfure à l'action de NH_4OH en présence de Cl_2Cu_2 dans les mêmes conditions que celles employées par MM. Courtot et Tchang-Han-Liang. Le chloro-3 diphénylènesulfure demeura inactif et fut intégralement récupéré. En opérant à 250° , toutes choses égales d'ailleurs, nous n'avons obtenu que des traces d'amino-3 diphénylènesulfure. Mais A. Wohl (2) a établi que la réaction entre les composés organiques chlorés ou bromés et l'ammoniaque pouvait être effectuée à une température notablement plus basse, ou à une vitesse plus grande en ajoutant un iodure alcalin à la masse réactionnelle. Ce chimiste a montré que le chlorure ou le bromure donnent intermédiairement l'iodure qui réagit plus rapidement. Ce procédé convient particulièrement dans la série aromatique pour introduire un groupe aminé à la place d'un atome de chlore, les iodures aryliques étant bien plus réactifs que les chlorures vis-à-vis de l'ammoniaque.

(1) ULLMANN B. 36, 2382 (1903) ; 37, 2001 (1904). — ULLMANN et LEHNER B. 38, 729 (1905).

J. GOLDBERG B. 37, 4526 (1904). — F. ULLMANN et KIPPER B. 2120 (1905).

(2) B. 39, 1951 (1906).

1° Formation de l'amino-3 diphénylènesulfure.

Nous inspirant des observations de A. Wohl, nous avons pu atteindre le but cherché. Dans un tube scellé nous avons chauffé 5 gr. de chloro-3 diphénylènesulfure avec 25 cc. d'ammoniaque à 22 %, 1 gr. 2 de Cl_2Cu_2 et 3 gr. de IK, à 230° pendant 24 heures. Cette opération terminée, nous essorons sur pâte de verre le produit de la réaction et lavons le précipité obtenu à l'ammoniaque et à l'eau afin d'éliminer le chlorure cuivreux et l'iodure de potassium. Puis, après l'avoir séché sous vide, dans un exsiccateur à chlorure de calcium, nous le dissolvons dans l'éther. A cette solution, nous ajoutons quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique au dixième jusqu'à ce que tout le chlorhydrate précipite. Celui-ci est essoré, puis redissous dans de l'eau bouillante. A cette solution aqueuse, maintenue en ébullition, nous ajoutons de la soude 1/1. Il précipite alors des flocons blancs brillants, brunissant légèrement à la lumière. Nous laissons refroidir, essorons et séchons le corps recueilli. Celui-ci, cristallisé de l'alcool à 95° , nous fournit de petites paillettes brunes brillantes fondant à $133^\circ 5$ (corrigé). Le point de fusion de ce corps mélangé à de l'amino-diphénylènesulfure, obtenu par MM. Courtot, Tchang-Han-Liang et Nicolas (*loc. cit.*) n'a subi aucun abaissement de température. Dans notre expérience, nous n'avons obtenu qu'un rendement de 30 %. Ce résultat, comparé à celui obtenu en l'absence d'iodure de potassium, montre bien, cependant, la grande mobilité acquise par l'atome de chlore en présence de cet agent de transformation de choix. Et, comme l'a mis en évidence A. Wohl (*loc. cit.*) sur d'autres exemples, nous pouvons aussi admettre la formation intermédiaire du dérivé iodé, puis la régénération de l'iodure alcalin.

Analyse.

Azote . .	S.P. = 0 gr. 1763	Volume d'azote : 11 cc. à 18°
		Pression : 747,2 mm. à 19°
Soufre . .	S.P. = 0 gr. 1952	SO ₄ Ba = 0 gr. 2258
Calculé pour C ₁₂ H ₉ NS.	N % = 7,03	S % 16,08
Trouvé	N % = 7.1	S % 15,89

L'identification du dérivé aminé que nous avons obtenu avec celui préparé par MM. Courtot, Tchang-Han-Liang et Nicolas (*loc. cit.*) à partir du dérivé bromé d'une part et du dérivé nitré d'autre part, nous permet d'affirmer une fois de plus que Cl, Br, NO₂, SO₃H se substituent au même atome d'hydrogène dans la molécule du sulfure de diphényle.

Les catalyseurs ne sont pas, seuls, susceptibles de conférer une certaine activité réactionnelle, vis-à-vis de l'ammoniac, aux halogènes liés directement à un radical aromatique. L'inertie relative de l'halogène s'efface par la coexistence, sur le noyau, de certains substituants — NO₂, SO₃H, CO₂H, par exemple — lorsqu'ils se trouvent placés en positions ortho ou para par rapport à l'halogène; dans la position méta, leur influence est insensible. Les dérivés chloronitrés du benzène nous en fournissent un exemple typique. Alors que dans le méta chloronitrobenzène le chlore ne possède aucune mobilité, les isomères ortho et para subissent l'action de l'ammoniaque pour donner naissance aux nitranilines correspondantes. D'autre part, la mobilité de l'halogène augmente avec le nombre de substituants, NO₂, SO₃H, CO₂H. Ainsi, l'ammoniac réagit à température relativement élevée sur les para et ortho chloronitrobenzène et avec un apport d'énergie calorifique moindre sur les dinitro 2-4 chloro-1 benzène et dinitro 2-6 chloro-1 benzène. Mais l'influence activante apparaît avec une rare intensité dans le trinitro-1-3-5 chloro-4 benzène ou chlorure de picryle : il suffit de mettre celui-

ci en présence d'ammoniaque à température ordinaire pour le transformer en trinitro-1-3-5 amino-4 benzène. Ullmann (1) a constaté également une très grande mobilité du chlore dans les composés analogues au chlorure de picryle, où un groupe NO_2 est remplacé par CO_2H , SO_3H ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$.

Un autre exemple, plus particulier, de l'influence de la fonction SO_3H sur la mobilité du chlore, réside dans la facilité relative avec laquelle le chloro-1 naphthalène sulfonique-5 se transforme en acide amino-1 naphthalène sulfonique-5, par action de l'ammoniaque sous pression vers 200° - 210° (2). Il est à noter que le chlore et le résidu sulfonique se trouvent dans des noyaux différents. Et nous nous sommes demandé si, dans le cas de l'acide chloro-3 diphénylènesulfure sulfonique-6, le groupement SO_3H jouissait aussi de cette propriété.

L'expérience que nous décrirons plus loin nous permet de répondre, dès maintenant, par l'affirmative, puisque dans les mêmes conditions expérimentales le chloro-3 diphénylènesulfure n'a subi aucune transformation.

2° Acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6.

Dans un tube scellé, nous chauffons 5 gr. d'acide chloro-3 diphénylènesulfure sulfonique-6 avec 25 cc. d'ammoniaque à 22 % d' NH_3 et 1 gr. 5 de chlorure cuivreux pendant 20 heures à 160° - 170° . Nous élevons la température à 190° et la maintenons deux heures. Nous laissons refroidir complètement et versons le contenu du tube dans un cristalliseur. Celui-ci est placé avec son contenu dans un exsiccateur à acide sulfurique, dans lequel nous faisons le vide. La solution ammoniacale, en s'évaporant

(1) A. 366, 79 (1909).

(2) D. R. P. 72.336, Frdl. III, 435.

progressivement, laisse déposer un précipité que nous essorons sur pâte de verre au bout d'une demi-journée. Le filtrat est mis à évaporer, sous vide, jusqu'à siccité. Quant au précipité essoré, nous le séchons à l'abri de la lumière. Nous le pulvérisons et le reprenons par un mélange de 100 cc. d'eau et 100 cc. d'acide acétique pur cristallisable. Nous chauffons au bain-marie pendant quelques minutes, diluons avec 100 cc. d'eau et laissons refroidir. Au fond du récipient se dépose l'acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6 légèrement coloré en brun. Les sels de cuivre et le produit initial non transformé qui l'accompagnaient passent en solution. Nous l'essorons, le lavons à l'eau tiède et le séchons sous vide. En ce qui concerne le résidu du filtrat ammoniacal, il est repris par la solution d'acide acétique aqueux du traitement précédent. Une nouvelle quantité d'acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6 précipite. Nous avons obtenu par ces divers traitements 3 gr. 5 d'acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6. Ce qui fait un rendement de 75 %. Nous chauffons le filtrat acétique aqueux au bain-marie, à la température de 70° et nous y faisons passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à précipitation totale du cuivre à l'état de sulfure. Nous filtrons à chaud et le filtrat est concentré par distillation sous vide. Nous récupérons ainsi 1 gr. de chloro-3 diphénylènesulfure sulfo-6 légèrement brun et qui servira à répéter l'opération d'amination. L'acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6 est une poudre couleur café au lait, couleur qui fonce par exposition à la lumière. Si on augmente la durée de chauffage ou si on opère à température plus élevée, la réaction d'amination donne naissance à un acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6 brun foncé, très difficile à décolorer. L'acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6 est infusible et pratiquement insoluble dans les solvants organiques. Il se dissout dans

l'acide sulfurique concentré en produisant une coloration violette. L'acide chlorhydrique fumant le dissout en partie à l'ébullition en se colorant en brun. Les solutions alcalines le solubilisent quantitativement en le transformant en sel de sodium. L'acide libre reprécipite de ces solutions alcalines par neutralisation. Pour l'obtenir cristallisé, nous le dissolvons dans une solution bouillante de soude et neutralisons par de l'acide acétique ajouté goutte à goutte. L'acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6 précipite alors en une poudre cristalline, se déposant rapidement au fond du récipient.

Analyse.

Soufre .	S.P. = 0 gr. 1954	SO ₄ Ba = 0 gr. 3237
Azote. .	S.P. = 0 gr. 3762	Volume d'azote 16 cc. 4 à 18° Pression 754 mm. 5 à 18°
Carbone et hydrogène	S.P. = 0 gr. 02080	CO ₂ = 0 gr. 03950 H ₂ O = 0 gr. 00615
Calculé pour C ₁₅ H ₉ O ₃ S ₂ N.	S % = 22,93	N % = 5,02
	C % = 51,61	H % = 3,22
Trouvé.	S % = 22,75	N % = 5,01
	C % = 51,79	H % = 3,3

La réaction neutre de cet acide au papier rouge congo et son insolubilité dans l'eau froide et chaude nous portent à croire que le groupe sulfonique salifie le groupe aminé.

3° Sels de l'acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6. Sel de Na.

Très soluble dans l'eau, il se forme quand on neutralise exactement l'acide libre, mis en suspension dans l'eau, par du carbonate de soude. Nous concentrons la solution obtenue et ce sel de Na cristallise en très belles aiguilles jaune paille.

Analyse

Sodium	S.P. = 0 gr. 2024	$\text{SO}_4\text{Na}_2 = 0 \text{ gr. } 0468$
Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3\text{S}_2\text{NNa}$.	Na % = 7,64	
Trouvé	Na % = 7,48	

4° Sel de Baryum.

Nous le formons en ajoutant goutte à goutte une solution de chlorure de baryum à 15 % dans une solution du sel de Na précédent, portée à l'ébullition. Le sel de Ba insoluble précipite en une poudre cristalline que nous essorons, lavons à l'eau froide et séchons sous vide d'abord, puis à l'étuve.

Analyse.

Baryum	S.P. = 0 gr. 2458	$\text{SO}_4\text{Ba} = 0 \text{ gr. } 0832$
Calculé pour $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3\text{S}_2\text{N})_2 \text{Ba}$.	Ba % = 19,82	
Trouvé	Ba % = 19,92	

REMARQUE. — L'acide amino-3 diphenylènesulfure sulfonique-6 que nous avons obtenu est, d'après les règles de substitution, identique à celui préparé par M. Pomonis (1) par réduction de l'acide nitro-3 diphenylènesulfure monosulfonique-6.

5° Acide diamino-3-6 diphenylènesulfure monosulfonique-X.

Le processus réactionnel de formation de ce corps est identique à celui que nous venons d'utiliser pour préparer l'acide amino-3 diphenylènesulfure sulfonique-6. Mais la nécessité d'avoir une grande quantité du dérivé diaminosulfoné, en vue du travail que nous exposerons au cha-

(1) Thèse de doctorat de l'Université, Nancy 1926.

pitre IV, et la difficulté rencontrée au début à obtenir un bon rendement nous ont obligé à étudier systématiquement la technique expérimentale. En fait, les halogènes fixés dans l'acide dichloro-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X présentent une mobilité moindre que l'halogène fixé dans l'acide chloro-3 diphénylènesulfure sulfonique-6, vis-à-vis de l'ammoniaque en présence de Cl_2Cu_2 . L'expérience tentée sur l'acide dichloro-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X, dans les mêmes conditions que celles décrites pour la formation de l'acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6, nous a fourni un rendement bien inférieur en acide diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X. Aussi avons-nous cherché les conditions optimales de température et de durée de chauffage. D'autre part, nous avons constaté qu'une température relativement trop élevée ou une durée de chauffage trop poussée, toutes choses égales d'ailleurs, apportaient un préjudice sensible quant à la pureté du produit obtenu. Les conditions expérimentales exposées plus loin furent celles qui nous donnèrent les meilleurs résultats. En outre, pour ne pas abaisser le titre de la solution d'ammoniaque utilisée, nous avons préféré partir du sel d'ammonium plutôt que de l'acide libre, comme matière première.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un autoclave émaillé, d'une capacité de 400 cc. environ, nous chauffons à $180-190^\circ$ 35 gr. de dichloro-3-6 diphénylènesulfure sulfonate de NH_4 -X avec 150 cc. d'ammoniaque commerciale à 22 % et 12 gr. de Cl_2Cu_2 pendant 24 heures. Au bout de ce temps, nous laissons refroidir et versons le contenu de l'autoclave dans un cristalliseur. Nous évaporons jusqu'à siccité la solution ammoniacale, sous vide sulfurique. Le résidu verdâtre est finement broyé et repris par 150 cc. d'eau additionnés de 150 cc. d'acide acétique. Nous laissons macérer une nuit à l'abri de la lumière. L'acide diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X se dépose en

une masse brunâtre que nous essorons, lavons à l'eau tiède et séchons sous vide dans un exsiccateur à potasse caustique. La quantité obtenue est de 19 gr. et le rendement de 64 %. Le filtrat acétique aqueux comprend les sels de cuivre et le dichloro-3-6 diphénylènesulfure sulfo-X non transformé. Nous chauffons cette solution à 70°, au bain-marie, et y faisons passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le cuivre précipite quantitativement sous forme de sulfure floconneux. Nous filtrons à chaud et obtenons une solution brunâtre. Celle-ci est concentrée par distillation sous vide et nous récupérons ainsi 10 gr. de dichloro-3-6 diphénylènesulfure sulfo-X légèrement brun, qui peut être directement soumis à une nouvelle opération d'amination.

L'acide diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X se dissout facilement dans une solution de soude, lentement dans les solutions de carbonates alcalins. L'acide sulfurique concentré le dissout également en se colorant en violet intense. L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dissout en partie en se colorant en brun foncé. Par contre, il est insoluble dans les solvants organiques et dans l'eau bouillante. Sa réaction est neutre au rouge congo.

Analyse.

Soufre .	S.P. = 0 gr. 02130	SO ₄ Ba = 0 gr. 03370
Azote .	S.P. = 0 gr. 2076	Volume d'azote 18 cc. 2 à 16°
		Pression 737,7 à 20°
Carbone et hydrogène. . . .	S.P. = 0 gr. 01774	CO ₂ = 0 gr. 03195
		H ₂ O = 0 gr. 00527

Calculé pour :

C ₁₂ H ₁₀ O ₃ S ₂ N ₂ .	S % = 21,77 ;	N % = 9,52 ;	C % = 48,98
			H % = 3,4
Trouvé. . . .	S % = 21,73 ;	N % = 9,9 ;	C % = 49,12
			H % = 3,32

CONCLUSIONS DU CHAPITRE III.

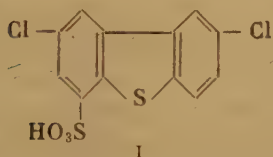
Le chlore introduit dans la molécule du sulfure de diphénylène possède une très grande inertie vis-à-vis de l'ammoniac à température relativement élevée, même en présence de chlorure cuivreux; alors que le brome et l'iode ont, dans les mêmes conditions, une réactivité considérable. Et nous n'avons accédé à l'amino-3 diphénylènesulfure que par l'action catalytique conjuguée du chlorure cuivreux et de l'iodure de potassium. L'identification de l'amino-3 diphénylènesulfure, préparé par nous, avec celui obtenu par MM. Courbot, Tchang-Han-Liang et Nicolas nous a permis d'affirmer une fois de plus que le chlore entre dans la molécule du sulfure de diphénylène dans les mêmes positions que Br et NO₂. Par contre, l'acide chloro-3 diphénylènesulfure sulfonique-6 se transforme à température relativement élevée en acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6 par action de l'ammoniac sous pression avec intervention du chlorure cuivreux seul, avec des rendements très satisfaisants. C'est donc que le groupe sulfonique confère une mobilité, relativement très grande, à l'atome de chlore, même lorsque ce substituant se trouve dans un noyau différent de celui porteur du groupe sulfonique.

En ce qui concerne l'acide dichloro-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X, les atomes d'halogènes possèdent une aptitude réactionnelle moindre que l'atome de chlore du chloro-3 diphénylènesulfure monosulfonique-6 vis-à-vis de l'ammoniac. L'étude de la préparation du diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X nous a montré que dans les mêmes conditions expérimentales le rendement était inférieur à celui obtenu pour l'acide amino-3 diphénylènesulfure. De plus, pour parvenir à un rendement satisfaisant en acide diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X, un complément d'énergie calorifique fut nécessaire.

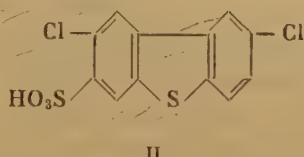
CHAPITRE IV

L'introduction d'un troisième substituant dans la molécule du sulfure de diphénylène nous a tout naturellement incité à déterminer sa position.

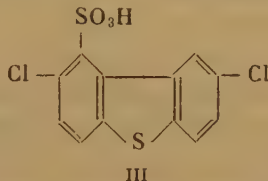
Si nous essayons de représenter la formule de l'acide dichloro-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X, nous voyons que trois cas peuvent se présenter.



Acide dichloro-3-6 diphénylènesulfure sulfonique 1.



Acide dichloro-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-2.



Acide dichloro-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-4.

Pour résoudre ce problème de constitution, nous envisageons les transformations que voici :

Si nous remplaçons les atomes de chlore par des atomes d'hydrogène, nous obtenons un acide diphénylènesulfure monosulfonique, non encore décrit dans la littérature chimique puisque nous ne connaissons, jusqu'ici, que l'acide diphénylènesulfure monosulfonique-3 préparé par MM. Courtot et Pomonis (*loc. cit.*). Cette première phase peut être atteinte par le processus suivant :

l'acide dichloro-3-6 diphénylène sulfonique-X est d'abord transformé en acide diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X (chapitre III) qui, par action de l'acide nitreux en milieu chlorhydrique, peut engendrer le chlorure de tétrazonium-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X; enfin, par une réduction appropriée, les deux fonctions diazonium cèdent la place à des atomes d'hydrogène.

Nous oxydons l'acide diphénylènesulfure monosulfonique-X, ainsi obtenu, en sulfone correspondante, par le perhydrol. Nous faisons alors appel à une méthode déjà appliquée par MM. Courtot (1), Kelner (2) et Chaix (3) dans la série du sulfure de diphénylène. A savoir : par action des alcalis caustiques humides, à température relativement élevée, le résidu sulfonique se transforme en groupe hydroxyle; puis le cycle médian subit une coupure, engendrant ainsi le squelette biphénylique, et la fonction sulfone donne naissance à un groupement SO_3Na . L'action des alcalis caustiques se poursuivant, celui-ci est à son tour remplacé par un deuxième groupe hydroxyle. C'est finalement à un dihydroxybiphényle que nous conduisent ces transformations. En fait, nous avions d'abord orienté nos recherches vers l'obtention de ce dérivé en raison de ce qu'un certain nombre de dihydroxybiphényles sont déjà connus. Mais à température relativement élevée ($200^\circ\text{-}250^\circ$) les conditions de sa formation se sont révélées très délicates et chaque essai, malgré toutes les précautions prises, nous conduisait à une résine incristallisable; la recherche qualitative du soufre sur cette résine restait, néanmoins, négative. Aussi avons-nous cherché à nous arrêter au terme intermédiaire, c'est-à-dire à l'hydroxybiphényle sulfonate de Na qui

(1) C. R., t. 198 p. 2660 (1934).

(2) Thèse de doctorat de l'Université, Nancy 1934.

(3) Thèse de doctorat ès sciences physiques, Nancy 1936.

présente, outre l'avantage de nous permettre d'opérer à plus basse température, un degré de stabilité supérieur au dihydroxybiphényle (1).

L'hydroxybiphényle sulfonate de Na soumis à l'action hydrolysante de l'acide chlorhydrique fumant voit son groupe sulfonique céder la place à un atome d'hydrogène pour donner naissance à l'un des trois monohydroxybiphényle prévus par la théorie. Or, ceux-ci sont tous connus dans la littérature chimique. Et, par conséquent, l'identification de l'hydroxybiphényle engendré fixe la position du groupe sulfonique, soit en 1 (formule I), soit en 2 (formule II), soit en 4 (formule III), dans la molécule de l'acide dichloro-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X.

Nous allons maintenant exposer le résultat de nos expériences sur les différentes transformations que nous venons d'envisager, exception faite pour la préparation de l'acide diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X, qui a déjà été étudiée dans le chapitre précédent.

Diazotation de l'acide diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique.

Dans les amines aromatiques dont le noyau benzénique contient un ou plusieurs groupes négatifs (par exemple le trinitro-1-3-5 amino-4 benzène), le caractère basique du groupe amino est considérablement diminué (2) (3), et la tendance à la dissociation hydrolytique de leurs sels est augmentée; elles présentent une résistance particulière à la diazotation et la transformation en diazoïque n'est totale qu'au bout de plusieurs heures de repos (4). Dans

(1) CHAIX, thèse de doctorat ès sciences physiques, Nancy 1936.

(2) V. MAYER et STUBER A. 165. 187 (1873).

(3) HANTZSCH, B. 33, 520 (1900).

(4) FRIEDLANDER, I. p. 542 (1877-1887).

de pareils cas, l'emploi de l'acide chlorhydrique concentré ou de l'acide sulfurique pur ont donné quelques résultats (1). Avec beaucoup d'amines, en effet, la réaction de diazotation présente des obstacles qui peuvent être écartés en employant des procédés spéciaux de diazotation. Ainsi celle-ci ne réussit généralement pas quand le diazoïque à former à partir d'un dérivé aminé insoluble est également insoluble. Avec l'amino-1 naphthyl azo-4 benzène sulfonique-4' et des substances en dérivant (2) on a pu vaincre cette difficulté en employant un excès d'acide nitreux sous pression.

D'autre part, la diazotation de certains acides aminosulfonés, généralement peu solubles dans l'eau, n'est totale qu'au bout de plusieurs heures; c'est le cas de l'acide naphthionique (3). De même, le sulfate de benzidine (4), peu soluble, ne se tétrazote totalement qu'au bout d'un temps relativement grand.

En outre, la présence de deux groupes aminés amène des complications. Quand on veut les diazoter, la formation de mélanges et la production des réactions secondaires est à prévoir (5). Une forte acidité du milieu permet quelquefois de parer à cet inconvénient.

En conformité avec les faits précédents rappelés, la tétrazotation totale de l'acide diamino-3-6 diphénylène-sulfure sulfonique-X s'est révélée très délicate; et ce n'est qu'en utilisant certains artifices que nous avons pu y accéder.

Toutefois, il est à noter que l'un des deux groupes amino se transforme avec une vitesse infiniment plus grande que l'autre. Cela, nous pûmes le constater en ver-

(1) CLANS et WALLBAUM J. pr. (2), 56, 48 (1897).

(2) SEIDLER, brevet allemand, 143450 Fdrl. VII 359 (1902-1904).

(3) (4) FRIEDLANDER, I. p. 542 (1877-1887).

(5) NOLTING et ABT, B. 20, 2999 (1887).

sant la solution de nitrite de soude goutte à goutte sur l'acide diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X mis en suspension dans une solution fortement chlorhydrique. Au bout de quelques instants, la moitié du nitrite de soude est consommée. Mais à partir de ce moment, la réaction devient excessivement lente. Cela nous amena à opérer avec un excès de réactif sous une certaine pression d'acide nitreux.

MODE OPÉRATOIRE. — 10 gr. d'acide diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique, fraîchement précipité du sel de sodium, sont triturés avec 10 cc. d'acide chlorhydrique fumant, jusqu'à former une bouillie bien homogène. Celle-ci est versée dans un erlenmeyer contenant 100 cc. d'une solution d'acide chlorhydrique à 10 %, et le récipient est refroidi extérieurement par de la glace, la température étant maintenue entre $+ 5^{\circ}$ et $+ 10^{\circ}$. Puis nous y versons goutte à goutte, et assez rapidement, 5 gr. de nitrite de soude, dissous dans 10 cc. d'eau. Nous devons éviter de verser la solution de nitrite brusquement, car la masse réactionnelle mousse abondamment. Nous bouchons hermétiquement l'erlenmeyer, après avoir ajouté un excès de nitrite de soude et l'abandonnons dans une glacière pendant 48 heures. Au bout de ce temps, le chlorure de tétrazonium-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X se dépose en grande partie en une masse jaune olivâtre. La solution surnageante, légèrement colorée en jaune, en contient une petite quantité due à la faible solubilité du chlorure de tétrazonium.

Nous essorons sur pâte de verre en entourant le filtre d'un manchon contenant de la glace. Puis, comme c'est un corps relativement stable, nous le séchons sous vide sulfurique, à basse température, peu avant de nous en servir. Le rendement de la tétrazotation de l'acide diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X a été presque

quantitatif; ce résultat a pu être établi lors de la formation des colorants que nous avons obtenus par copulation de ce chlorure de tétrazonium avec les acides R et H en solution normale.

Substitution des fonctions diazonium par des atomes d'hydrogène.

1° Préparation du diphenylènesulfure monosulfonate de Na-X.

La substitution du groupe diazonium par l'atome d'hydrogène a été effectuée dans bien des cas par des réducteurs types, entre autres, le chlorure stanneux ou le stannite de soude (1), l'acide hypophosphoreux (2), l'hydrosulfite de Na (3). A ce sujet, il est intéressant de rappeler que récemment MM. Courtot et de Rochebouët (4), par action de SO_2 sur le diazonium de l'amino-2 bromo-5 biphenyle et décomposition du produit formé par la poudre de Cu, en vue d'obtenir l'acide bromo-5 biphenyle sulfonique-2, ont observé, comme réaction parasitaire, la formation de bromo-5 biphenyle : le groupe diazonium a cédé la place à un atome d'hydrogène. D'autre part, ces auteurs ayant repris la réaction classique de Gattermann (5) relative au sulfate de diazonium de la parachloraniline, ont également constaté cette réduction par la mise en évidence de chlorobenzène. Cependant, la méthode la plus classique de substitution du groupe diazo-

(1) EFFREMONT et MERZ, B. 17, 2341 (1884); CULMANN et GRASIM-
ROWSKY J. pr. (2) 40, 97 (1889).

(2) J. MAI, B. 35, 162 (1902).

(3) Eug. GRANDMOUGIN, B. 40, p. 422 et 858 (1907).

(4) Bull. Soc. Chim. (1937), p. 1972, t. 4.

(5) B. 32, 1142 (1899).

nium par l'atome d'hydrogène réside dans l'action des alcools, principalement l'alcool éthylique, sur les sels de diazonium qui, dans certaines conditions, engendrent les carbures correspondants. Toutefois, la double décomposition normale entre alcools et sels de diazonium ne se passe pas toujours aussi simplement, et elle s'effectue à vrai dire avec formation d'éther phénolique.



Mais l'expérience a montré que l'addition de soude, de carbonate de soude, d'éthylate de Na ou de poudre de Zn (1) peut, dans bien des cas, atténuer l'importance de ce processus en faveur de la formation de carbures.

Le chlorure de tétrazonium-3-6 diphenylènesulfure sulfonique-X, traité par l'alcool éthylique, se décompose très lentement à froid. Au bout de huit jours il subsiste encore du tétrazonium dans la solution; en le versant dans une solution bicarbonatique de sel R une coloration rouge intense se développe. D'autre part, en chauffant au bain-marie pour activer la réduction, nous n'avons pu obtenir qu'un rendement de l'ordre de 15 à 20 % en acide diphenylènesulfure monosulfonique, à côté d'une résine incristallisable engendrée par des réactions secondaires. Aussi avons-nous songé à adjoindre à l'alcool un catalyseur susceptible d'activer la double décomposition sans l'intervention de la chaleur. Et c'est en nous rapportant aux travaux de Ullmann et Engi (2) que nous avons trouvé le catalyseur qui convenait : ces auteurs se servirent d'oxyde cuivreux.

(1) BESSON, Am. 16, 235 (1894); GRIFFIN, Am. 19, 163 (1897); MOALE, Am. 20, 298 (1892).

(2) B. 37, 2373 (1904).

2° Préparation de l'oxyde cuivreux (1).

La matière première en est le chlorure cuivreux Cl_2Cu_2 . Celui-ci se prépare en faisant passer lentement un courant de SO_2 dans une solution de SO_4Cu et ClNa en quantités équimoléculaires. Nous faisons alors les deux solutions suivantes :

- | | | |
|---|---|---|
| A | { | 250 cc. d'eau froide bouillie, |
| | | 50 gr. de ClNa , |
| | | 10 gr. de Cl_2Cu_2 . |
| B | { | 150 cc. d'eau froide bouillie, |
| | | 10 gr. de soude caustique en pastilles, |
| | | 10 gr. de sel de Seignette. |

Nous versons la solution A goutte à goutte, par une ampoule à brome, dans la solution B contenue dans un ballon muni d'une agitation mécanique énergique. Lorsque l'addition de la solution A est terminée, nous laissons reposer. L'oxyde cuivreux se dépose en beaux flocons orange. Nous décantons la solution surnageante et ajoutons une solution d'eau froide bouillie contenant 5 gr. de sel de seignette. Nous agitons de nouveau avec énergie, laissons reposer et décantons les eaux de lavage. Nous répétons ces opérations jusqu'à ce que l'eau décantée ne contienne plus de chlorure de sodium. Nous essorons et lavons le précipité d'oxyde cuivreux avec une solution de sel de seignette, puis à l'eau. Nous le séchons enfin sous vide. Muni de ce catalyseur, nous avons entrepris la décomposition du chlorure de tétrazonium diphénylènesulfure sulfonique-X de la façon suivante :

Dans un ballon à col large, nous avons mis 10 gr. de chlorure de tétrazonium-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X, sec, en suspension dans 75 cc. d'alcool absolu. Puis, tout en agitant mécaniquement, nous y versons par

(1) GRÖGER, *Z. anorg. Chem.* 28, 154 (1901) et 31, 326 (1902).

petites portions l'oxyde cuivreux légèrement empâté avec de l'eau alcaline, jusqu'à disparition totale du diazoïque, ce que nous vérifions soit en observant l'absence de dégagement gazeux, soit, et mieux, lorsqu'il n'y a plus de coagulation avec du sel R en solution bicarbonatique. Il faut aussi veiller à ce que le milieu réactionnel demeure faiblement alcalin; car dans le cas contraire, l'acide chlorhydrique formé en cours de réaction donnerait naissance à du chlorure cuivreux qui serait susceptible d'engendrer des réactions secondaires au détriment du rendement en acide diphénylènesulfure sulfonique-X. Au cours de la réaction nous percevons l'odeur caractéristique d'aldéhyde éthylique.

La double décomposition terminée, nous chauffons au bain-marie et filtrons à chaud. Sur le filtre reste une masse jaunâtre que nous traitons par de petites quantités d'alcool à 95° chaud pour extraire tout le diphénylènesulfure sulfonate de Na-X. Nous rassemblons les extraits alcooliques et distillons le solvant sous vide. Le résidu est repris par de l'eau; nous filtrons pour éliminer l'oxyde cuivreux entraîné. Nous ajoutons alors du chlorure de sodium au filtrat aqueux ainsi obtenu, sans atteindre la saturation. Il précipite alors un corps blanc grisâtre, infusible, soluble dans l'eau froide, dans l'alcool à 95° bouillant et en partie dans l'acide acétique en ébullition; c'est du diphénylènesulfure sulfonate de Na-X. Nous le purifions par cristallisation dans l'acide acétique aqueux. Le rendement de la réaction est de 65 %.

Analyse du diphénylènesulfure sulfonate de Na-X sec.

Soufre	S.P. = 0 gr. 01584	SO ₄ Ba = 0 gr. 02540
Sodium	S.P. = 0 gr. 02235	SO ₄ Na ₂ = 0 gr. 00555
Calculé pour C ₁₂ H ₇ O ₃ S ₂ Na	S % = 22,38	Na % = 8 04
Trouvé	S % = 22,02	Na % = 8,04

Ce corps doit être conservé à l'abri de l'humidité, car il est hygroscopique.

3° Chlorosulfonyl-X diphénylènesulfure.

0 gr. 5 de diphénylènesulfure monosulfonate de Na-X, sec, intimement mélangé à 0 gr. 5 de pentachlorure de phosphore, sont chauffés à 100° pendant une heure dans un ballon, à l'abri de l'humidité. La réaction terminée, nous hydrolysons le produit par de la glace et laissons reposer une nuit. Nous essorons, lavons à l'eau le corps insoluble, blanc sale, qui a précipité. Nous le séchons sous vide. Nous obtenons ainsi 0 gr. 45 de chlorosulfonyl-X diphénylènesulfure fondant à 150°. Nous le dissolvons dans le benzène et le laissons cristalliser. Ainsi purifié, le point de fusion se fixe à 154°-155° (corrigé).

Analyse.

Soufre	S.P. = 0 gr. 01872	SO ₄ Ba = 0 gr. 03069
Chlore	S.P. = 0 gr. 01821	ClAg = 0 gr. 00905
Calculé pour C ₁₂ H ₇ O ₂ ClS ₂ .	S % = 22,66	Cl % = 12,55
Trouvé	S % = 22,52	Cl % = 12,3

4° Diphénylènesulfone sulfonate de sodium-X.

Le diphénylènesulfure sulfonate de Na-X est facilement oxydable en sulfone correspondante par le perhydrol. Nous dissolvons 5 gr. de diphénylènesulfure sulfonate de Na-X dans 100 cc. d'acide acétique contenant 20 % d'eau, au bain-marie. Nous laissons refroidir et, malgré une précipitation partielle du produit dissous, nous y ajoutons 2 cc. de perhydrol. La réaction est exothermique et la chaleur dégagée va permettre, ici encore, la dissolution totale du diphénylènesulfure sulfonate de Na-X. Nous abandonnons au repos pendant 24 heures. Au bout de ce temps, nous concentrons la solution et faisons cristalliser dans l'acide acétique aqueux le diphénylènesulfone sulfonate de Na-X obtenu. Le rendement est voisin de la théorie.

Analyse.

Soufre	S.P. = 0 gr. 1986	SO ₄ Ba = 0 gr. 2864
Calculé pour C ₁₂ H ₇ O ₅ S ₂ Na		S % = 20,13
Trouvé		S % = 19,81

5° Chlorosulfonyl-X diphenylènesulfone.

1 gr. de diphenylènesulfone sulfonate de Na-X sec, est intimement mélangé à 0 gr. 9 de pentachlorure de phosphore. Ce mélange est chauffé pendant 1 h. 30 à 120°. Nous hydrolysons ensuite le produit de la réaction comme d'habitude; un précipité se forme. Nous l'essons, le lavons à l'eau froide et le séchons sous vide. La chlorosulfonyl-X diphenylènesulfone ainsi obtenue est dissoute dans du benzène bouillant. Nous filtrons à chaud, car des particules restent insolubles, et le filtrat est abandonné au refroidissement. Par concentration, il se dépose un corps cristallin blanc, fondant à 195°. Recristallisé dans du benzène, son point de fusion se fixe à 196°-197° (corrigé).

Analyse.

Soufre	S.P. = 0 gr. 02258	SO ₄ Ba = 0 gr. 03324
Chlore	S.P. = 0 gr. 02038	ClAg = 0 gr. 00917
Calculé pour C ₁₂ H ₇ O ₄ ClS ₂	S % = 20,35	Cl % = 11,29
Trouvé	S % = 20,22	Cl % = 11,13

6° Sulfamide-X diphenylènesulfone.

Nous avons chauffé, en tube scellé, 1 gr. du chlorosulfonyl précédent avec 10 cc. d'ammoniaque commerciale à 22 %, pendant 4 heures à 120°. Le contenu du tube présente alors l'aspect suivant : la solution ammoniacale, colorée en jaune, laisse subsister un précipité jaunâtre. Nous essorons, lavons ce précipité à l'eau et le séchons

sous vide. Il représente 0 gr. 5. Nous le dissolvons dans du benzène bouillant et le laissons cristalliser. Par concentration de la solution benzénique, une poudre jaune sale se dépose; elle fond à 264°. Sublimée sous vide, puis mise à cristalliser dans du benzène, son point de fusion s'établit à 267°-268°. La sulfamide-X diphénylènesulfone ainsi obtenue est blanche; elle cristallise difficilement.

Analyse.

Soufre . . .	S.P. = 0 gr. 02167	SO ₄ Ba = 0 gr. 03463
	Calculé pour C ₁₂ H ₉ O ₄ NS ₂ .	S % = 21,7
	Trouvé	S % = 21,95

Quant à la solution ammoniacale constituant le filtrat de la réaction, mise à évaporer, elle abandonne un corps jaune sale, infusible, soluble dans l'eau. Il est possible qu'une hydrolyse partielle du chlorosulfonyl ait lieu.

**Fusion alcaline du diphénylènesulfone
sulfonate de Na-X**

Au début de ce chapitre, nous avons donné un bref aperçu de ce que nous étions en droit d'attendre de l'action de la soude caustique humide sur le diphénylènesulfone sulfonate de Na-X, à température relativement élevée. Cependant, un complément d'information est nécessaire pour permettre une compréhension plus nette des faits. MM. Courtot (1) et Kelner (2) ont montré que la soude fondue transforme presque quantitativement le diphénylènesulfone monosulfonate de Na-3 en hydroxy-3 biphenylène-sulfone à 150°, sans que, par conséquent,

(1) Ch. COURTOT, C. R. t 198, p. 2261 (1934).

(2) Thèse de doctorat de l'Université, Nancy, 1934.

l'ouverture du cycle médian ait sensiblement lieu. Or, tel ne fut pas le cas de la diphénylènesulfone monosulfonate de Na-X que nous avons obtenue. D'une part, dans les conditions pratiquées par MM. Courtot et Kelner, notre dérivé a donné naissance à un hydroxybiphénylesulfonate de Na. D'autre part, malgré nos efforts, nous n'avons pas pu isoler d'hydroxy-X biphénylènesulfone. Il semble donc que l'alcali en fusion agit simultanément sur le groupement SO_3Na en position X et sur le noyau sulfuré. De sorte que la position du groupe sulfonique joue un rôle important dans la tendance à la rupture du cycle médian.

1° Formation de l'hydroxy-X biphényle sulfonate de Na

Dans un creuset de nickel, nous chauffons, par l'intermédiaire d'un bain d'alliage fusible, 20 gr. de soude caustique avec 2 cc. d'eau à une température de 100° . Puis nous y introduisons par petites portions 5 gr. de diphénylènesulfone sulfonate de Na-X. Nous élevons alors progressivement la température jusqu'à 150° et nous maintenons celle-ci une dizaine de minutes, tout en agitant continuellement la masse, qui jaunit, brunit, se boursoufle. Le boursoufflement cesse et la masse devient alors parfaitement homogène. Nous la coulons sur une plaque de porcelaine et nous la reprenons, dans un bécher, par 25 cc. environ d'eau. Nous laissons digérer une nuit pour permettre à la masse fondue de se dissoudre. Nous filtrons la solution sur du coton de verre pour la débarrasser de quelques impuretés et neutralisons par de l'acide chlorhydrique fumant jusqu'à légère acidité au papier au rouge congo, tout en refroidissant extérieurement par de la glace. Pendant la neutralisation et surtout vers la fin,

nous percevons une odeur bien nette d'anhydride sulfureux, signe de la formation de sulfite en cours de réaction suivant l'équation schématique.



Nous avons d'ailleurs mis en évidence le dégagement de SO_2 en faisant barboter les gaz qui se dégagent, au cours de la neutralisation, dans une solution amidonnée d'iode, qui, bleue primitivement, se décolore progressivement.

L'acidification terminée, il se dépose un précipité d'un blanc sale qui fonce à la lumière. Nous essorons et séchons le produit obtenu dans un exsiccateur à acide sulfurique. Comme il est souillé de chlorure de sodium, nous le reprenons par de l'alcool à 95° à l'ébullition et filtrons à chaud. L'halogénure alcalin reste insoluble; nous le lavons avec un peu d'alcool à 95° bouillant et rassemblons les solutions alcooliques. Le filtrat, par refroidissement et concentration, laisse déposer un corps blanc sale brunissant à la lumière. Il est par suite assez difficile à obtenir blanc. Ce corps possède une fonction phénolique mise en évidence par sa réaction de copulation avec le diazoïque de la paranitraniline en milieu bicarbonatique. De plus, il est soluble dans l'eau, dans le bicarbonate de soude et dans la soude à froid. L'hydroxy-X biphényle sulfonate de Na ainsi obtenu ne fond pas sans décomposition. Le rendement de la réaction est de 58 %.

Analyse.

Soufre. . . .	S. P. = 0 gr. 01923	$SO_4Ba = 0$ gr. 01625
Sodium . . .	S. P. = 0 gr. 1150	$SO_4Na_2 = 0$ gr. 00298
Calculé pour $C_{12}H_9O_4SNa$. .	S % = 11,77	Na % = 8 45
Trouvé.	S % = 11,6	Na % = 8,39

2° Dérivé acétylé.

Nous avons réussi à former le dérivé acétylé de l'hydroxy-X biphényle sulfonate de Na, assez difficilement, du reste, en chauffant pendant plusieurs heures au réfrigérant ascendant l'hydroxy-X biphényle sulfonate de Na avec de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium anhydre. Par refroidissement de la solution et concentration, il se dépose une poudre microcristalline, d'un blanc sale, soluble lentement dans l'eau froide et ne présentant plus la propriété de copuler avec le diazoïque de la paranitraniline en milieu bicarbonatique. Nous le purifions en le faisant cristalliser dans l'acide acétique.

Analyse.

Soufre. . . .	S.P. = 0 gr. 02072	SO ₄ Ba = 0 gr. 01578
Sodium . . .	S P. = 0 gr. 1378	SO ₄ Na ₂ = 0 gr. 0318
Calculé pour C ₁₄ H ₁₁ O ₅ SNa	S % = 10,2	Na % = 7,38
Trouvé	S % = 10,47	Na % = 7,4

3° Chloro-X chlorosulfonyl biphényle.

1 gr. d'hydroxy-X biphényle sulfonate de Na, sec, est mélangé intimement à 1 gr. 7 de pentachlorure de phosphore. Ce mélange est chauffé dans un petit ballon, à l'abri de l'air humide, pendant 1 h. 30, à 110°. La masse devient pâteuse, brunâtre, et de l'oxychlorure de phosphore vient mouiller les parois du ballon. Nous hydrolysons par de la glace et laissons reposer une nuit. Un corps jaunâtre précipite. Nous l'essons et le séchons sous vide. Nous le reprenons ensuite par du benzène bouillant et filtrons à chaud. Par refroidissement et concentration de la solution benzénique, il se dépose un corps légèrement jaune fondant à 132°. Nous le recristallisons dans du benzène, et son point de fusion s'établit alors à 135°-136° (corrigé). Dans cette réaction, nous avons obtenu 0 gr. 7 de chloro-X chlorosulfonyl biphényle, comme le

montre l'analyse ci-dessus. Le rendement est de 66 %. Le restant est composé d'un produit insoluble dans le benzène bouillant, infusible, jaune brun, que nous n'avons pas pu identifier.

Analyse du chloro-X chlorosulfonyl biphényle.

Soufre.	S.P. = 0 gr. 01959	SO ₄ Ba = 0 gr. 01619
Chlore	S.P. = 0 gr. 01970	ClAg = 0 gr. 01940
Calculé pour C ₁₂ H ₈ O ₂ Cl ₂ S.	S % = 11,15	Cl % = 24,74
Trouvé	S % = 11,38	Cl % = 24,36

Nous avons vérifié que ce dérivé chloro-X biphényle chlorosulfonyl ne copule pas avec le diazo de la paranitraniline en milieu bicarbonatique.

**4^e Essai d'hydrolyse
de l'hydroxy-X biphényle sulfonate de Na.**

Le groupement sulfonique des dérivés aromatiques peut s'éliminer par action de l'acide chlorhydrique ou de la vapeur d'eau sous pression. Cette expérience fut tentée sur l'hydroxy-X biphényle sulfonate de Na, en vue d'obtenir l'un des trois hydroxy biphényle prévus par la théorie. Les résultats que nous avons obtenus furent trop inconstants et peu nets pour servir de base à une démonstration. C'est que la réaction d'hydrolyse de ce dérivé hydroxysulfoné s'est montrée des plus délicates.

Nous avons d'abord soumis l'hydroxy-X biphényle sulfonate de Na à l'action de l'acide chlorhydrique fumant, en tube scellé, à 200° pendant 24 heures. Au bout de ce temps, l'examen du contenu du tube nous révèle :

a) Une solution chlorhydrique, brune, qui, mise à évaporer, nous fournit un corps couleur café au lait et présentant les caractères de l'hydroxy-X biphényle sulfonate de Na. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool à 95° bouillant et copule avec le diazo de paranitraniline en milieu bicarbonatique.

b) Un corps insoluble noirâtre, que nous n'avons pas pu identifier. Des extractions faites à l'acétone bouillant et au benzène chaud sur ce corps restèrent sans résultat.

Nous avons alors pensé que la température à laquelle nous avons opéré était trop élevée et provoquait la carbonisation du produit.

Nous fûmes donc amené à tenter l'hydrolyse à plus basse température. Nous avons fait des essais à 100°, 120°, 150°, en laissant durer le chauffage 24 heures.

A 100° nous avons récupéré presque intégralement l'hydroxy-X biphényle sulfonate de Na, qui se présente alors plus foncé que le produit initial.

A 120° le produit de la réaction, insoluble dans la solution chlorhydrique, essoré et séché, est soumis à des extractions au benzène bouillant. Nous filtrons à chaud. Par évaporation du filtrat benzénique jusqu'à siccité, nous recueillons, en très faible quantité, des aiguilles blanches solubles dans tous les solvants organiques et dans la soude, mais insolubles dans le bicarbonate de soude et dans l'eau. Le corps ainsi obtenu semble avoir les caractères d'un phénol puisqu'il a, en outre, la propriété de copuler avec le diazo de la paranitraniline en milieu bicarbonatique. Ce corps fond à 76°-77° (corrigé). Il s'altère assez rapidement lorsqu'on le laisse à l'air.

Enfin, à 150°; nous avons obtenu, par un traitement analogue au précédent, le même corps F = 76°-77°, mais en quantité encore faible. Si nous nous rapportons à la littérature chimique, nous trouvons que l'hydroxy-2 biphényle fond à 67°7 (1), l'hydroxy-3 biphényle fond à 78° (2) et l'hydroxy-4 biphényle fond à 164°-165° (3).

(1) J.-F. NORRIS, B. G. Macentire et W. M. CORSE *Am.* (1903) t. 29 p. 125 et *C.* (1903) (1), 705.

(2) P. JACOBSON et A. LOEB, *B.* (1903) t. 36, p. 4085. — *G.* (1893) t. 25 (2), p. 552.

(3) J. KAISER, *A.* (1890) t. 257, p. 101.

Mais devant les résultats si peu nets de nos expériences et la faible quantité de produit obtenu ne permettant pas une analyse et une caractérisation précise, il nous a été impossible de tirer une conclusion quant à la position du groupement hydroxylé. Et cette question est à reprendre.

5° Essai de fusion alcaline du dichloro-3-6 diphénylènesulfone sulfonate de Na-X.

MM. Courtot et Kelner (1) ayant fondu avec la soude caustique humide la chloro-3 et la dichloro-3-6 diphénylènesulfone à température relativement élevée, sont arrivés aux conclusions suivantes : le dérivé monosubstitué conduit avec d'assez bons rendements à l'hydroxy-3 diphénylènesulfone. Le substituant est attaqué alors que le noyau résiste. Cependant, la réaction n'est pas univoque et, sur une fraction, le cycle est rompu. Il se forme alors une certaine quantité d'acide hydroxy-5 biphenyle sulfonique-2. Quant au dérivé dihalogéné, il engendre surtout un composé biphenylique : les substituants résistent, alors que l'anneau sulfuré est rompu, pour donner naissance à un groupe sulfonique fixé en 2 sur le squelette biphenylique.

Il était donc intéressant d'étudier le comportement des halogènes dans la molécule de l'acide dichloro-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X, vis-à-vis de la soude caustique à température relativement élevée (230°-250°) et voir si la présence du groupe sulfonique influait sur les résultats antérieurement acquis.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un creuset de nickel, nous chauffons, par l'intermédiaire d'un bain d'alliage fusible, 12 gr. de soude caustique avec 2 cc. d'eau, à la température de 100°. Puis, en élevant la température progressi-

(1) C. R. t. 198, p. 1662 (1934).

vement, nous ajoutons par petites portions 3 gr. de dichloro-3-6 diphénylènesulfone sulfonate de Na-X. Nous agitions constamment la masse qui jaunit et se boursouffle. Vers 180°, la couleur fonce et devient orange. Lorsque nous atteignons la température de 230° tout est parfaitement homogène. A 250° la masse brunit. Nous maintenons cette température quelques minutes et coulons le produit de la fusion sur une plaque de porcelaine. La masse fondue est alors reprise par 15 cc. d'eau et abandonnée une nuit à l'abri de l'air et de la lumière. La solution obtenue est d'abord filtrée, puis neutralisée par de l'acide chlorhydrique fumant, en ayant soin de refroidir extérieurement par de la glace. Un précipité se forme; nous l'essorons et le séchons sous vide. Comme il est souillé de chlorure de sodium, nous le reprenons par de l'alcool absolu bouillant. L'halogénure alcalin seul refuse de se dissoudre. Nous filtrons et concentrons le filtrat alcoolique sous vide. Celui-ci abandonne alors un corps blanc s'altérant assez rapidement à l'air en brunissant et devenant résineux. Nous le conservons sous vide dans un exsiccateur à chlorure de calcium. Il se dissout dans l'eau, l'alcool absolu, le carbonate de soude, le bicarbonate de soude. En solution bicarbonatique, il donne, avec le diazoïque de la paranitraniline, un colorant brun rouge intense.

Chauffé en tube scellé avec de l'acide nitrique et du nitrate d'argent en vue de rechercher le chlore, nous avons constaté l'absence total de chlorure d'argent. C'est donc que les halogènes ont été transformés en groupes hydroxyles. Quant à l'analyse du soufre, elle nous révéla un pourcentage de soufre correspondant à un seul atome de ce métalloïde vraisemblablement sous forme de sulfonate de Na, étant donné sa solubilité dans l'eau. Le dosage du soufre concorde avec la composition d'un trihydroxybiphényl sulfonate de Na.

Analyse.

Soufre . . .	S.P. = 0 gr. 01657	SO ₄ Ba = 0 gr. 01290
Calculé pour C ₁₂ H ₉ O ₆ SNa . . .	S % = 10,52	
Trouvé	S % = 10,69	

Quant au filtrat obtenu après neutralisation de la solution alcaline et essorage, il est évaporé jusqu'à siccité sous vide. Le résidu grisâtre est extrait à l'alcool absolu bouillant. Nous filtrons pour éliminer le chlorure de sodium. Nous rassemblons les extraits alcooliques et abandonnons à l'évaporation sous vide. L'alcool abandonne un corps identique au produit de premier jet par ses propriétés et par l'analyse du soufre ci-dessous :

Analyse.

Soufre . . .	S.P. = 0 gr. 01683	SO ₄ Ba = 0 gr. 01304
Calculé pour C ₁₂ H ₉ O ₆ SNa . . .	S % = 10,52	
Trouvé	S % = 10,64	

Nous avons essayé de faire le dérivé triacétylé de ce corps en le traitant par l'anhydride acétique et l'acétate de soude anhydre. Nous sommes parvenu à un corps fondant à 234°-235° (corrigé). Le dosage de soufre ne nous ayant pas donné des résultats satisfaisants, nous n'avons pas pu conclure à la formation d'un dérivé triacétylé.

D'ailleurs, notre manque de connaissance de ces dérivés du biphenyle ne nous permet pas, à l'heure actuelle, de donner la constitution du corps que nous avons obtenu par fusion alcaline du dichloro-3-6 diphénylènesulfone sulfonate de Na-X. Cependant, l'expérience qui vient d'être exposée dans ce paragraphe montre que le groupe sulfonique introduit dans la molécule du dichloro-3-6 diphénylènesulfure favorise dans une large mesure la

transformation des atomes de chlore en groupes hydroxy-les sous l'action de la soude caustique humide, puisque tel n'était pas le cas de la dichloro diphénylènesulfone, ni celui de la dibromodiphénylènesulfone.

CONCLUSIONS DU CHAPITRE IV

Les tentatives de détermination de la position du groupe sulfonique dans la molécule de l'acide diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X nous a conduit à remplacer les deux atomes de chlore par des atomes d'hydrogène; cela afin de simplifier le problème. Dans ce but, nous avons entrepris les deux réactions suivantes :

1° Tétrazotation de l'acide diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X obtenu au chapitre III. Cette tétrazotation ne fut réalisée dans des conditions pratiques qu'au prix d'une action prolongée de l'acide nitreux en milieu fortement chlorhydrique et sous pression.

2° Double décomposition entre le tétrazonium précédent et l'alcool : la vitesse de la réaction et les rendements furent considérablement augmentés, grâce à l'addition d'oxyde cuivreux au milieu réactionnel.

Une étude de l'action de la soude caustique humide sur le diphénylènesulfone sulfonate de Na-X nous a conduit à l'obtention d'un hydroxybiphényle sulfonate de Na, sans formation intermédiaire d'hydroxybiphénylènesulfone. De plus, l'ouverture du noyau sulfuré s'est faite à une température inférieure à celle déjà pratiquée sur le diphénylènesulfone sulfonate de Na-3 (1). Ces résultats, comparés à ceux obtenus par MM. Courtot et Kelner (*loc. cit.*), montrent que la position du groupe sulfonique in-

(1) Ch. COURTOT, C. R. 198, 2261 (1934).

flue dans une large mesure sur la tendance à la rupture du cycle médian.

L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique sous pression, tentée sur l'hydroxy-X biphényle sulfonate de Na, s'est montrée très délicate, et les résultats obtenus étant peu nets, nous n'avons pas pu tirer une conclusion suffisamment précise quant à la position du groupe hydroxyle, ce qui aurait fixé la position du groupe sulfonique dans le dichloro-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X.

D'autre part, l'action de la soude caustique humide sur l'acide dichloro-3-6 diphénylènesulfone sulfonique-X, à température relativement élevée, montre que les atomes de chlore se substituent aisément par des groupes hydroxyles. Ce résultat, comparé à celui obtenu sur la dichloro-3-6 diphénylènesulfone et sur la dibromodiphénylènesulfone par MM. Courtot, Chaix et Kelner (*loc. cit.*) fait ressortir l'influence activante du groupe sulfonique introduit dans la molécule du dichloro-3-6 diphénylènesulfure.

CHAPITRE V

Colorants-Teintures

1° Colorants de l'acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6

Les colorants azoïques de l'acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6 ont déjà été préparés par M. Pomonis (1). Mais comme le processus réactionnel suivi par M. Pomonis, en vue d'obtenir cet acide aminosulfoné, est différent de celui que nous avons utilisé, nous allons exposer le résultat de nos expériences et comparer nos teintures à celles de l'auteur précité.

L'acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6 présente une certaine résistance à la diazotation, et ce n'est qu'au bout de quelques heures que nous sommes parvenu à le diazoter totalement.

FORMATION DU CHLORURE DE DIAZONIUM.

1 gr. 4, soit 1/200^e de molécule d'acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6, sont mis en suspension dans 15 cc. d'eau. Nous y versons goutte à goutte une solution normale de nitrite de soude. Nous y faisons alors couler goutte à goutte 7 cc. environ d'une solution à 10 % d'acide chlorhydrique en ayant soin de refroidir extérieurement

(1) Thèse de doctorat de l'Université, Nancy 1926.

par de la glace à température de $+ 5^{\circ}$ et d'agiter mécaniquement. La diazotation se fait assez lentement, et au bout de quelques heures elle est totale. Le chlorure de diazonium formé est jaune et passe en grande partie en solution.

COPULATION AVEC L'ACIDE R.

Nous versons par petites portions le sel de diazonium que nous venons de former, dans 5 cc. d'une solution normale de sel R dans du bicarbonate de soude, refroidie par de la glace. Nous agitions constamment. La copulation est instantanée et un colorant rouge se forme. Après avoir vérifié que le milieu réactionnel est bicarbonatique, nous le diluons et le filtrons. Au filtrat, nous ajoutons du chlorure de sodium jusqu'à saturation. Le colorant précipite. Nous l'essorons et le reprenons par le minimum d'eau chaude et laissons cristalliser. Nous obtenons ainsi une poudre cristalline que nous essorons et séchons.

COPULATION AVEC L'ACIDE H.

5 cc. d'une solution normale de sel H sont additionnés de 10 cc. d'une solution de bicarbonate de soude à 10 % et refroidis extérieurement par de l'eau glacée. Nous y versons par petites quantités du chlorure de diazonium préparé à partir de 1/200^e de molécule d'acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6 suivant la technique indiquée précédemment. Un colorant violet se forme aussitôt. Nous le purifions de la même façon que celle utilisée pour le colorant azoïque obtenu avec l'acide R.

2^o Colorants de l'acide diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X

Nous avons déjà exposé la technique employée pour préparer le chlorure de tétrazonium de l'acide diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X au chapitre IV.

Faisons seulement remarquer que, dans ce cas, il faut une molécule de chlorure de tétrazonium pour deux molécules d'acide R ou d'acide H.

COPULATION AVEC L'ACIDE R.

1 gr. 5 d'acide diamino-3-6 diphenylènesulfure sulfonique-X est tétrazoté, puis copulé avec 10 cc. d'une solution normale de sel R additionnée de bicarbonate de soude et refroidie à $+ 5^{\circ}$ par de l'eau glacée. Un colorant rouge intense se forme instantanément. Nous vérifions que le milieu réactionnel est bicarbonatique, nous diluons et filtrons la solution obtenue. La purification du colorant obtenue se poursuit alors d'une manière identique à celle déjà utilisée dans les cas précédents.

COPULATION AVEC L'ACIDE H.

Nous faisons copuler 1 gr. 5 d'acide diamino-3-6 diphenylènesulfure sulfonique-X tétrazoté, avec 10 cc. d'une solution normale d'acide H transformé préalablement en sel de soude, suivant la même pratique expérimentale que pour la copulation faite avec le sel R. La purification du colorant violet obtenu est également identique aux cas déjà étudiés.

TEINTURES

1^o Coton

Tous les colorants dont nous venons de décrire la formation montent sur la fibre de coton en bain légèrement alcalin et à chaud. Mais leur teinture ne présente qu'une solidité relative. En effet, si nous mettons les écheveaux de coton, ainsi teints, dans de l'eau bouillante, le colorant

dégorge abondamment et la fibre demeure à peine teintée. Cependant, il est à remarquer que les colorants de l'acide diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X sont légèrement plus solides que ceux de l'acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6, car il faut prolonger davantage l'action de l'eau bouillante pour décolorer identiquement. Leur substantivité est assez faible.

2° Laine

La laine se teint, par contre, très bien et la teinture est très solide. Les essais de teinture furent faits sur des écheveaux de 4 gr. Le bain était ainsi composé : 200 cc. d'eau, 6 cc. d'une solution de colorant à 2 % (ce qui correspond à 3 % du colorant par rapport au poids de la fibre), 4 cc. d'une solution de SO_4Na_2 à 10 % et 1 cc. 2 d'acide sulfurique en solution à 10 %. Nous introduisons la fibre dans ce bain, à froid, et nous élevons progressivement la température à 90°; nous la maintenons 1 h. 30. Au bout de ce temps, le bain de teinture relatif aux colorants de l'amino-3 diphénylènesulfure sulfo-6 est épuisé, alors que le bain de teinture correspondant aux colorants du diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X ne l'est pas tout à fait. Les essais de solidité à l'eau bouillante effectués sur ces teintures nous montrent leur parfaite résistance.

3° Soies

Nos colorants ne teignent pas les soies rayonnées, soie à l'acétate ou soie viscosa. Par contre, la soie naturelle se teint rapidement en milieu légèrement acétique et à chaud. Les teintures faites avec les colorants du diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X se sont montrées d'une solidité plus grande que celles pratiquées avec les colorants de l'amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6.

Si nous comparons nos teintures, relatives aux colorants de l'acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6, sur laine et sur coton, avec les échantillons donnés par M. Pomonis, nous trouvons que ces derniers ont une teinte plus foncée et plus bleutée. C'est que le degré de pureté de l'acide amino-3 diphénylènesulfure sulfo-6 influe donc sensiblement sur la nuance de la teinte.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous avons déjà développé nos conclusions à la fin de chaque chapitre. Nous nous bornerons à les rappeler brièvement.

I. — Le chlore, comme le brome et le groupe NO_2 , se place en 3 et en 3-6 dans la molécule du sulfure de diphénylène, par halogénéation directe, avec des rendements supérieurs à ceux obtenus par voie indirecte.

II. — Alors que la monosulfonation du chloro-3 diphénylènesulfure, en milieu chloroformique, réussit avec d'excellents rendements, par action de la chlorhydrine sulfurique, celle du dichloro-3-6 diphénylènesulfure reste négative dans les mêmes conditions expérimentales. Pour y accéder, le sulfure de carbone s'est montré un solvant de choix. Nous avons tiré parti de ces observations pour séparer le dichloro-3-6 du monochloro-3 diphénylènesulfure.

III. — L'étude comparée de la réactivité de l'atome de chlore des chloro-3, chloro-3 sulfo-6 et dichloro-3-6 sulfo-X diphénylènesulfure vis-à-vis de l'ammoniaque en présence de catalyseur, nous a montré que le groupe sulfonique exalte considérablement la mobilité de l'halogène malgré la coexistence des deux substituants Cl et SO_3H dans des noyaux différents.

IV. — Nous avons réussi à faire l'ablation des atomes de chlore de l'acide 3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X

et à les substituer par des atomes d'hydrogène, ce qui a permis de faire connaître un nouvel acide diphénylènesulfure monosulfonique-X. L'action de la soude caustique humide sur la diphénylènesulfone sulfonate de Na-X provoque plus facilement l'ouverture du cycle médian que lorsque le groupement sulfonique se trouve en position 3, nous conduisant ainsi principalement à de l'hydroxybiphényle sulfonate de Na.

Le manque de netteté de la suite de nos expériences et les faibles rendements obtenus ne nous ont pas permis de tirer une conclusion quant à la position du groupe sulfonique introduit dans la molécule du dichloro-3-6 diphénylènesulfure au chapitre II.

En outre, les atomes de chlore de l'acide dichloro-3-6 diphénylènesulfone sulfonique-X ont une réactivité, vis-à-vis de la soude en fusion, considérablement accrue par suite de la présence du groupe sulfonique.

V. — Enfin, l'obtention des dérivés aminosulfoné et diaminosulfoné du sulfure de diphénylène nous ont permis d'obtenir des colorants azoïques et bisazoïques qui, s'ils ne sont pas assez substantifs, présentent sur la soie et surtout la laine une assez grande solidité.

Au cours de notre travail, nous avons fait connaître les corps nouveaux suivants :

	DEGRÉS
Monochloro-3 diphénylènesulfone	F = 249
Dichloro-3-6 diphénylènesulfone	F = 338-339
Acide chloro-3 diphénylènesulfure monosulfonique-6 .	E = 225-226
<i>Sels de Na et Ba.</i>	
Chloro-3 diphénylènesulfure chlorosulfonyl-6	F = 208
Chloro-3 diphénylènesulfure sulfamide-6	F = 275
Chloro-3 diphénylènesulfone monosulfonate de Na-6.	
<i>Sel de Ba.</i>	

DEGRÉS

Chloro-3 diphénylènesulfone chlorosulfonyl-6	F = 290
Chloro-3 diphénylènesulfone sulfamide-6	F = 327
Acide dichloro-3-6 diphénylènesulfure monosulfonique-X	F = 257
<i>Sels de NH₄, Na et Ba.</i>	
Dichloro-3-6 diphénylènesulfure chlorosulfonyl-X	F = 145
Dichloro-3-6 diphénylènesulfone monosulfonate de Na-X.	
Dichloro-3-6 diphénylènesulfone chlorosulfonyl-X	F = 227
Dichloro-3-6 diphénylènesulfone sulfamide-X	F = 382-383
Acide diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X.	
Diphénylènesulfure monosulfonate de Na-X.	
Diphénylènesulfure chlorosulfonyl X'	F = 154-155
Diphénylènesulfone monosulfonate de Na-X.	
Diphénylènesulfone chlorosulfonyl-X	F = 196-197
Diphénylènesulfone sulfamide-X	F = 267-268
Hydroxy-X biphényle monosulfonate de Na.	
<i>Dérivé acétylé.</i>	
Chloro-X biphényle chlorosulfonyl	F = 135-136

ABRÉVIATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

<i>A.</i>	Justus Liebig's Annalen der Chemie.
<i>Am.</i>	Journal of the American Chemical Society.
<i>B.</i>	Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
<i>Bull. Soc. Chim.</i>	Bulletin de la Société Chimique de France.
<i>C.</i>	Chemisches Central-Blatt.
<i>C. R.</i>	Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences.
<i>D. R. P.</i>	Deutsches Reiches Patent (Brevet allemand).
<i>Erdl.</i>	Consulter Friedländer Fortschritte der Teerfarbenfabrikation.
<i>G.</i>	Gazetta Chimica Italiana.
<i>J. pr.</i>	Journal für praktische Chemie.
<i>Z. anorg. Chem.</i>	Zeitschrift für anorganische und Allgemeine Chemie.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTE :

Méthodes modernes
de Préparation industrielle du Chlore

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 16 juin 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 17 juin 1938.

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,
BRUNTZ.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	1
CHAPITRE PREMIER. — <i>Chloruration directe du sulfure de diphénylène.</i>	
Chloro-3 diphénylènesulfure.	7
Dichloro-3-6 diphénylènesulfure	12
Oxydations.	14
Chloro 3 diphénylènesulfone.	15
Dichloro-3-6 diphénylènesulfone	16
Conclusions du Chapitre premier	19
CHAPITRE II. — <i>Acides chloro-3 diphénylènesulfure monosulfonique-6 et dichloro-3-6 diphénylènesulfure monosulfonique-X.</i>	
Acide chloro-3 diphénylènesulfure monosulfonique-6.	20
Sels de l'acide chloro-3 diphénylènesulfure monosulfonique-6	23
Sel de sodium	23
Sel de baryum.	24
Chloro-3 diphénylènesulfure chlorosulfonyl-6	24
Chloro-3 diphénylènesulfure sulfamide-6	25
Produits d'oxydation. — Chloro-3 diphénylènesulfone sulfonate de Na-6	26
Sel de baryum	27
Chloro-3 diphénylènesulfone chlorosulfonyl-6	27
Chloro-3 diphénylènesulfone sulfamide-6.	28
Acide dichloro-3-6 diphénylènesulfure monosulfonique-X.	28
Sels de l'acide dichloro-3-6 diphénylènesulfure monosulfonique-X	31
Sel d'ammonium	31
Sel de Na	31
Sel de baryum	32
Dichloro 3-6 diphénylènesulfure chlorosulfonyl-X	32
Dichloro-3-6 diphénylènesulfone sulfonate de Na-X	33
Dichloro 3-6 diphénylènesulfone chlorosulfonyl-X	34
Dichloro-3-6 diphénylènesulfone sulfamide-X	35
Méthode chimique de séparation des dérivés : dichloro-3-6 diphénylènesulfure et chloro-3 diphénylènesulfure	35
Conclusions du Chapitre II.	37

	Pages
CHAPITRE III. — <i>Amino-3, amino-3 sulfo-6 et diamino-3-6 sulfo-X diphénylènesulfure</i>	39
Formation de l' amino-3 diphénylènesulfure	41
Acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6	43
Sels de l'acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique 6.	
Sel de Na	45
Sel de baryum	46
Acide diamino-3-6 diphénylènesulfure monosulfonique-X.	46
Conclusions du Chapitre III.	49
CHAPITRE IV. — <i>Diazotation de l'acide diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique</i>	53
Substitution des fonctions diazonium par des atomes d'hydrogène. — Préparation du diphénylènesulfure monosulfonate de Na-X.	56
Préparation de l'oxyde cuivreux	58
Chlorosulfonyl-X diphénylènesulfure	60
Diphénylènesulfone sulfonate de sodium-X.	60
Chlorosulfonyl-X diphénylènesulfone.	61
Sulfamide-X diphénylènesulfone.	61
Fusion alcaline du diphénylènesulfone sulfonate de Na-X.	62
Formation de l'hydroxy-X biphenyle sulfonate de Na.	63
Dérivé acétylé	65
Chloro-X chlorosulfonyl biphenyle.	65
Essai d'hydrolyse de l'hydroxy-X biphenyle sulfonate de Na	66
Essai de fusion alcaline du dichloro-3-6 diphénylènesulfone sulfonate de Na-X.	68
Conclusions du Chapitre IV	71
CHAPITRE V. — <i>Colorants, — Teintures.</i>	
Colorants de l'acide amino-3 diphénylènesulfure sulfonique-6	73
Colorants de l'acide diamino-3-6 diphénylènesulfure sulfonique-X	74
<i>Teintures.</i>	
Coton	75
Laine	76
Soies	76
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	79
ABRÉVIATIONS BIBLIOGRAPHIQUES	83

